Série A, n° 3816
N° d'ordre :
4667

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL FAYARD

1re THÈSE. — SUR LES PHÉNOMÈNES ORDRE-DÉSORDRE DANS L'OXYDE MIXTE $LiFeO^2$ ET SUR LES PROPRIÉTÉS DE SES SOLUTIONS SOLIDES AVEC QUELQUES OXYDES DU TYPE NaCl.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13-3-1962 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON..... *Président.*
WYART ..... } *Examinateurs.*
BÉNARD ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN
—
1962

Série A, n° 3816
N° d'ordre :
4667

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHEL FAYARD

1re **THÈSE.** — SUR LES PHÉNOMÈNES ORDRE-DÉSORDRE DANS L'OXYDE MIXTE $LiFeO^2$ ET SUR LES PROPRIÉTÉS DE SES SOLUTIONS SOLIDES AVEC QUELQUES OXYDES DU TYPE NaCl.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **devant la Commission d'examen.**

MM. CHAUDRON..... *Président.*
WYART ..... } *Examinateurs.*
BÉNARD ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1962

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.
BOURGART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
PLANTEFOL	T	Botanique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
M[lle] COUSIN	T	Biologie.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
M[lle] CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
M. PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL	T	Chimie des Solides.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU ...	T	Recherches physiques.
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVA[illegible]	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELO[illegible]	T	Calcul différentiel.
NORM[illegible]	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.).
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
M[lle] LE BRETON ..	T	Physiologie.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Mathématiques générales.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Calcul des probabilités.
E. ROCH	T	Géologie.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PROFESSEURS *(suite)*

Schatzman	T	Astrophysique.
Termier	T	Paléontologie stratigraphique.
Zamansky	T	Mathématiques générales.
Lennuier	T	Physique (P.C.B.).
Rizet	T	Génétique (Orsay).
Routhier	T	Géologie appliquée.
Mme Tonnelat	T	Relativité.
Dixmier	T	Mathématiques (M.P.C.).
Souchay	T	Chimie (P.C.B.).
Aigrain	T	Électrotechnique générale.
Brusset		Chimie minérale.
M. Lévy	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme Chaix	T	Chimie biologique.
Mme Hurel-Py		Biologie végétale (P.C.B.)
Piaux	T	Chimie (S.P.C.N.).
Brun	T	Mécan. expérimentale des fluides.
Lederer	T	Chimie biologique.
Mme Dubreil	T	Mathématiques (Agrég.).
Mme Lelong	T	Mathématiques (E.N.S.).
Bellair	T	Géologie (S.P.C.N.).
Cotte	T	Physique (M.P.C.).
J.-E. Dubois	T	Chimie (M.P.C.).
Lamotte	T	Zoologie (E.N.S.).
A. Michel	T	Chimie minérale (Orsay).
Olmer	T	Énergétique générale.
Rouault	T	Physique.
Gauthier	T	Mécanique appliquée.
Barchewitz	T	Chimie physique.
Brossel	T	Physique atomique.
Buser		Biologie animale (P.C.B.)
Camus		Biologie végétale (P.C.B.)
Castaing	T	Physique (Orsay).
Curien	T	Minéralogie et Cristallographie.
Moyse	T	Physiologie végétale (Orsay).
Pannetier	T	Chimie (Orsay).
Possompès	T	Biologie animale (P.C.B.)
Pullman		Chimie théorique.
Teillac	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
Tonnelat		Biologie physico-chim.
Ville	T	Économétrie.
Willemart		Chimie (P.C.B.).
Dode	T	Chimie (Orsay).
Freymann	T	Physique (S.P.C.N.).
Guinochet	T	Biol. végét. (Orsay).
Rollet	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle Josien	T	Chimie (P.C.B.).
Chevalley	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
Arnoult	T	Électronique (Orsay).
Chapelle	T	Physique (Orsay).
Delange	T	Mathématiques (Orsay).
Deny	T	Mathématiques générales (Orsay).
Germain	T	Mécanique théorique des fluides.
G. Lucas	T	Géologie.
Allard	T	Chimie physique.
Berthelot	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
Bricard	T	Météorologie.
Mme Albe-Fessard.		Psychophysiologie.
Friedel		Physique des solides (Orsay).
M. Julia		Chimie organ. structurale.
Lender		Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
Magat		Physico-chimie des rayonnements.
Mlle Quintin	T	Électrochimie.
Monod	T	Biochimie cellulaire.
Benoit	T	Physiol. anim. (Orsay)
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Haïssinsky	T	Radiochimie.
Lemée	T	Physiol. B.M.P.V. (Orsay)
Guérin	T	Chimie (Orsay).
M. Chatelet		Chimie (P.C.B.).
Jean		Physique (Orsay).
Mattler	T	Physique (Orsay).
L. Michel		Physique théor. (Orsay)
Rumpf		Chimie (P.C.B.).
Bergerard		Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
Bertein		Électronique (Orsay).
Bouissières		Chimie des radioéléments (Orsay).
Mme Couture		Thermodynamique et mécanique physique.
Ellenberger		Géologie appliquée.
Franc		Biol. animale (P.C.B.).
Schnell		Botanique tropicale (Orsay).
Stolkowski		Biol. animale (P.C.B.).
Acher		Chimie biol. (Orsay).
Baudoin		Biologie.
Beaumont		Biologie animale.
Blamont		Géophysique ionosphère.
Bourreau		Biol. végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
D. Curie		Physique (M.G.P.).
Durand-Delga		Géologie.
Fréon		Chimie organique (Orsay)
Heller		Physiologie végétale.
Tortrat		Calcul des probabilités.
Cailleux		Géologie (S.P.C.N.).
Magnan	T	Physique (P.C.B.).
Daudel		Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
Mlle Fourcroy		Biol. végétale (S.P.C.N.)
Barraud		Physiologie cellulaire.
Noirot		Évolution des êtres organisés.
Mme Fourès-Bruhat	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Mlle Veil		Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécanique physique et expérimentale.
Lacombe	T	Métallurgie (Orsay).
Brochard	T	Physique P.C.B. (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).

Secrétaire Général ..... R. Poullain

Je prie M. G. Chaudron, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Directeur du Centre d'Études de Chimie Métallurgique (C. N. R. S., Vitry) où ce travail a été effectué de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour la direction qu'il a donné à ces recherches et l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail.

J'ai eu fréquemment recours à l'amicale collaboration des chercheurs du Laboratoire de Vitry, j'ai plaisir à les remercier aujourd'hui, en particulier M. R. Collongues et G. Montel, Maîtres de Conférences et M. P. Lehr, Maître de Recherches au C.N.R.S.

SUR LES PHÉNOMÈNES ORDRE-DÉSORDRE DANS L'OXYDE MIXTE $LiFeO_2$ ET SUR LES PROPRIÉTÉS DE SES SOLUTIONS SOLIDES AVEC QUELQUES OXYDES DU TYPE NaCl (*)

Par Michel FAYARD

INTRODUCTION

L'intérêt pratique de divers oxydes de structure plus ou moins complexe a suscité ces dernières années des études en nombre sans cesse croissant. Les spinelles, dont les propriétés physiques ont reçu de nombreuses applications, sont l'objet d'études physico-chimiques multiples abordant des problèmes fondamentaux de plus en plus délicats. Les oxydes ferro-électriques comme le titanate de baryum, les grenats, plus récemment découverts, sont aussi le centre d'intérêt de nombreux laboratoires.

La complexité cristallographique de ces oxydes, génératrice par ailleurs de leurs propriétés les plus intéressantes, entraîne évidemment une difficulté accrue dans l'interprétation des phénomènes observés. Par exemple l'étude de la distribution des cations sur les sites octaédriques et tétraédriques des spinelles est délicate sur le plan expérimental. Sur le plan théorique, on est amené à considérer à la fois l'énergie du réseau (Madelung, Born, Van der Waals) et l'énergie propre de l'ion de transition due aux modifications de son état électronique provoquées par le champ cristallin.

Certaines des propriétés manifestées par ces oxydes peuvent apparaître aussi dans des structures plus simples. L'interprétation des phénomènes observés s'en trouve d'autant facilitée.

C'est dans cet esprit que nous avons entrepris, dans la première partie de ce travail, l'étude des phénomènes ordre-désordre dans l'oxyde mixte $LiFeO_2$ qui, dans sa forme désordonnée, cristallise dans le sys-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le devant la Commission d'examen.

tème cubique à faces centrées du type NaCl. En plus d'une structure simple, cet oxyde a l'avantage de mettre en présence deux formes ordonnées, ce qui permet d'étudier expérimentalement la stabilité relative des diverses surstructures possibles dans une matrice désordonnée.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié diverses solutions solides de l'oxyde mixte $LiFeO_2$ et des oxydes MgO, NiO, CoO et MnO. Nous avons voulu vérifier si l'on pouvait considérer que $LiFeO_2$ désordonné était en tous points analogue à un oxyde de formule MeO du type NaCl. Nous serons ainsi amenés à aborder l'étude des possibilités d'échanges d'électrons, entre cations de transition placés dans des sites cristallographiques équivalents. L'étude des paramètres cristallins de ces différents systèmes nous permettra de préciser les facteurs auxquels sont dus les écarts à la loi de Végard que l'on constate dans certaines conditions.

PREMIÈRE PARTIE

ORDRE-DÉSORDRE DANS L'OXYDE MIXTE $LiFeO_2$

1° Transformations ordre-désordre dans les composés ioniques.

Les transformations ordre-désordre dans les alliages ont suscité de nombreuses recherches. Ces transformations intéressent en effet de très nombreux systèmes métalliques et les problèmes posés sont multiples (*).

Depuis les premiers travaux de Johansson et Linde [1], les propriétés physiques des phases désordonnées et ordonnées ont été étudiées en détail : résistivité électrique, chaleur spécifique, paramètre cristallin et dilatométrie, dureté, frottement interne, propriétés magnétiques diverses, résistances à la corrosion, défauts de structure par microscopie électronique de transmission, etc.

La nature de la transformation pose un problème délicat. La thermodynamique statistique a obtenu des résultats valables avec les travaux de Bragg et Williams, Kirkwood, Bethe, Guggenheim ; Yang

(*) Voir, par exemple, comme introduction à ces problèmes : E. W. Elcock, *Order-disorder phenomena*, Londres-New York, 1956.

(1) C. H. Johansson et J. O. Linde, *Ann. Physik*, 1925, **78**, 439.

et Li [2] trouvent théoriquement un diagramme pour le système Au — Cu avec trois phases ordonnées pour des rapports $\frac{Au}{Cu}$ égaux à 1/3, 1/1 et 3/1 et des transformations du premier ordre.

Expérimentalement certains alliages se désordonnent par un processus du premier ordre comme Newkirk et coll. ([3]) l'ont montré pour CoPt par l'étude aux rayons X.

Dans d'autres cas, au contraire, comme pour le système Al — Fe (Taylor et Jones) ([4]) on trouve des transformations ordre-désordre continues.

D'autres problèmes restent très complexes comme la nature des interactions des atomes métalliques dans l'alliage conduisant aux phases ordonnées où apparaissent des fautes d'empilement périodiques (toutes les cinq mailles dans Au — Cu(II) orthorhombique) ([5]).

Dans le cas des composés ioniques les études ont été moins nombreuses. En effet, les systèmes présentant ce phénomène sont beaucoup plus rares que dans le cas des alliages.

Précisons tout de suite que, par analogie avec les alliages, nous ne parlerons pas des phénomènes ordre-désordre faisant intervenir des rotations de groupements plus ou moins ioniques comme dans les halogénures d'ammonium ou les borohydrures alcalins. Nous réserverons ici le terme transformation ordre-désordre au phénomène suivant : des atomes (ou des lacunes) situés, dans une phase désordonnée, sur des sites cristallins identiques s'ordonnent par refroidissement pour former des sous-réseaux dans ces sites.

Ketelaar ([6]) a montré que les iodomercurates du cuivre et d'argent qui changent de couleur vers 50 et 75° C présentent à ces températures des transformations ordre-désordre. La variation de chaleur spécifique présente la forme caractéristique en λ des transformations de deuxième ordre. Les études de résistivité confirment l'idée de la transformation ordre-désordre.

Hahn, Franck et Klinger ([7]) reprirent l'étude de la structure des

([2]) C. N. Yang, *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**, 66.
Y. Y. Li, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 447.
C. N. Yang et Y. Y. Li, *Chinese J. Phys.*, 1947, **7**, 59.
Pour une revue d'ensemble de thermodynamique statistique, voir R. Fowler et E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge, 1949, 563 et sq.

([3]) J. B. Newkirk, A. H. Geisler, D. L. Martin et R. Smoluchowski, *Am. Inst. Mining Met. Engrs.*, 1950, **188**, 1249.

([4]) A. Taylor et R. M. Jones, *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, 522.

([5]) K. Schubert, B. Kieffer, M. Wilkens et R. Haufler, *Z. Metallk.*, 1955, **46**, 692.

([6]) J. A. A. Ketelaar, *Z. Krist.*, 1931, **80**, 190 ; 1934, **87**, 436 ; *Z. Physik. Chem.*, 1934, B. **26**, 327 ; 1935, B. **30**, 54 ; *Trans. Faraday Soc.*, 1938, **34**, 874.

([7]) H. Hahn, G. Franck et W. Klinger, *Z. anorg. u. allgem. chem.*, 1955, **279**, 271.

deux formes ordonnées (β) de Cu_2HgI_4 et Ag_2HgI_4 et montrèrent qu'elles appartiennent à des groupes de symétrie différents, mais que les transformations sont bien du type ordre-désordre. Les cations Cu (ou Ag) Hg et les lacunes s'ordonnent sur quatre sous-réseaux. La différence des structures ordonnées de Ag_2HgI_4 et de Cu_2HgI_4 explique bien la forme du diagramme d'équilibre des phases ordonnées et désordonnées dans le système Cu_2HgI_4 — Ag_2HgI_4 donné par Suchow et Keck [8]. Les phases ordonnées ne sont pas totalement miscibles, alors que les phases désordonnées le sont. Les lacunes désordonnées dans la forme α ont un double rôle : d'une part, elles interviennent d'un point de vue énergétique comme les cations dans la mise en ordre du composé, d'autre part, elles facilitent la diffusion des cations.

Il existe d'autres composés où interviennent des lacunes dans des phénomènes d'ordre-désordre ; citons $Fe_7 \square S_8$ étudié par Bertaut [9]. Les lacunes ordonnées dans la pyrrhotine se placent le plus loin possible les unes des autres. Lotgering [10] étudiant le système $Fe_{1-x}S$ a montré que pour $Fe_{0,875}S(Fe_7S_8)$ la transformation ordre-désordre réversible se produisait vers 320° C.

Béhard et Collongues [11] ont préparé une forme de $Fe_2O_{3\gamma}$ où les lacunes de cations sont désordonnées. Cette forme désordonnée donne irréversiblement la forme ordonnée par chauffage. La transformation inverse n'a pu être observée avant que $Fe_2O_{3\gamma}$ instable ne donne irréversiblement $Fe_2O_{3\alpha}$.

Ishikawa [12] a montré que dans les solutions solides $FeTiO_3$ — Fe_2O_3 (ilménite — hématite) une transformation ordre-désordre se produisait de façon coopérative au voisinage de la solution solide équimoléculaire. La forme ordonnée est ferrimagnétique et la forme désordonnée antiferromagnétique.

D'autres oxydes présentent des transformations ordre-désordre. Mme Perez y Jorba, Collongues et Lefèvre [13] montrent qu'à 1 550° C la phase pyrochlore $Zr_2Gd_2O_7$ se transforme en phase cubique du type fluorine où les cations sont répartis statistiquement sur les sites du réseau fluorine. Ici l'ordre s'établit à la fois sur les cations et sur les lacunes du réseau anionique.

Dans Fe_3O_4 à 120° K l'ordre sur les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} entraîne une déformation rhomboédrique [14]. Une telle transformation qui se

[8] L. Suchow et P. H. Keck, *J. A. C. S.*, 1953, **75**, 518.
[9] F. Bertaut, *C. R.*, 1952, **234**, 1295 ; *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 557.
[10] F. K. Lotgering, *Thèse Utrecht*, 1956.
[11] I. Béhard et R. Collongues, *C. R.*, 1957, **244**, 617.
[12] Y. Ishikawa, *J. Phys. Soc.* (Japon), 1958, **13**, 828.
[13] M. Perez y Jorba R. Collongues et J. Lefèvre, *C. R.*, 1959, **249**, 1937.
[14] N. C. Tombs et H. P. Rooksby, *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 474.

manifeste par une anomalie de conductibilité ([15]) peut se produire à basse température puisqu'elle se fait par transfert d'électrons sans diffusion des atomes.

Braun ([16]) signale une transformation ordre-désordre dans $LiFe_5O_8$ et $LiAl_5O_8$. Les ions lithium occupent des sites octaédriques des spinelles, soit statistiquement, soit de façon ordonnée. Béhar ([17]) a étudié micrographiquement $LiFe_5O_8$. Kato ([18]) en a fait l'analyse thermique différentielle, la dilatométrie et a mesuré la conductibilité électrique. Il trouve un transport de lithium à la cathode, c'est-à-dire, comme Ketelaar pour les iodomercurates, une conductibilité du type ionique.

Le calcul de l'énergie de Madelung pour les spinelles ordonnés et désordonnés a été abordé par de Boer, Van Santen et Verwey ([19]) qui trouvent 115 kcal/mole de gain d'énergie purement électrostatique (en prenant une mole de formule $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$).

Par la suite, Anderson ([20]) a trouvé des énergies très voisines pour diverses structures ordonnées, la structure déterminée par Braun n'étant pas celle qui a l'énergie de Madelung la plus basse. Cependant, comme l'a montré Delorme ([21]), une faible variation du paramètre de position de l'oxygène peut compenser les 5 p. 100 de variation d'énergie trouvés par Anderson.

Ces effets énergétiques sont évidemment très importants surtout si l'on y ajoute l'énergie supplémentaire de polarisation créée par l'ordre, soit environ 30 kcal. De Boer et coll. ([19]) pensent que cette énergie n'est pas dissipée complètement dans la transformation car il resterait un ordre à courte distance très important dans la forme désordonnée.

De même Bertaut ([9]) appliquant sa méthode de calcul de l'énergie électrostatique ([22]) à la pyrrhotine trouve une énergie considérable : « 500 à 1 000 fois supérieure aux énergies mises en jeu dans les transformations ordre-désordre habituelles. » Il déduisait d'ailleurs que tout composé ionique contenant les lacunes devait être ordonné. Il semble — nous y reviendrons plus loin — que cette affirmation demande à être plus nuancée : la tendance des lacunes à s'ordonner dans les substances ioniques est certainement très grande et se manifeste donc au moins par un ordre à petite distance important.

D'ailleurs Ketelaar trouvait par calorimétrie, dans ses études des iodomercurates, des énergies qui avaient le même ordre de grandeur qu'en métallurgie et qui étaient compatibles avec la théorie de thermo-

([15]) E. J. W. Verwey et P. W. Haayman, *Physica*, 1947, **8**, 979.
([16]) P. Braun, *Nature*, 1952, **170**, 1123.
([17]) I. Béhard, *Thèse Paris*, 1957.
([18]) E. Kato, *Bull. Chem. Soc.* (Japon), 1958, **31**, 113.
([19]) F. de Boer, J. H. Van Santen et E. J. W. Verwey, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1032.
([20]) P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1008-1013.
([21]) C. Delorme, *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, 1958, **81**, 79-102.
([22]) F. Bertaut, *J. Phys. Radium*, 1952, **13**, 499.

dynamique statistique appliquée à ces systèmes. Pour Ag_2HgI_4, il trouve 1,43 kcal/mole alors que la théorie de Bragg et Williams conduit à une valeur de 1,17 kcal/mole.

$LiAl_5O_8$ qui a la même structure que $LiFe_5O_8$ a une température de transition beaucoup plus élevée (1 250° C). Le système des deux oxydes a été étudié par Kato ([23]).

L'oxyde mixte $LiFeO_2$ existe sous trois formes. L'une cubique (C) préparée par Posnjack et Barth ([24]) est désordonnée, les deux autres, quadratiques, Q_I et Q_{II}, ordonnées ont été respectivement mises en évidence par Barblan, Brandenberger et Niggli ([25]) et par Collongues ([26]). Kato ([27]) étudie cet oxyde par dilatométrie et par conductibilité électrique.

Nous avons essayé de déterminer les relations entre les diverses phases, les zones de stabilité et la nature des transformations entre ces phases.

2° Les trois formes de $LiFeO_2$.

a) **Préparation de l'oxyde mixte.** Posnjack et Barth ([24]) obtenaient $LiFeO_2$ par action de lithine concentrée sur l'oxyde Fe_2O_3 dans une bombe à un peu plus de 600° C. Au-dessous de cette température apparaissait une forme de symétrie plus faible. Barblan, Brandenberger et Niggli ([25]) faisaient agir le carbonate de lithium sur l'oxalate ferreux. Comme Collongues et Chaudron ([28]) nous avons préparé $LiFeO_2$ par action de Li_2CO_2 sur Fe_2O_3. Nous avons évité, dans le cas d'études où la composition chimique de l'échantillon ne devait pas varier, des températures supérieures à 700° C. Les réactions chimiques entre Fe_2O_3 et Li_2CO_3 ont lieu dès 400° C si on utilise un oxyde de fer mal cristallisé qui n'a pas été chauffé à trop haute température. Les mélanges des produits réactionnels sont soigneusement broyés plusieurs fois au mortier d'agate. Dans le cas de poudres non comprimées, seul un creuset en argent n'est pas attaqué au cours du traitement thermique. Les échantillons comprimés, puis frittés peuvent au contraire être chauffés longuement dans des nacelles de réfractaire ordinaire.

La nécessité d'avoir des échantillons homogènes nous a amené à faire subir des cycles thermiques 400° C — 700° C — 400° C à nos

([23]) E. Kato, *Bull. Chem. Soc.* (Japon), 1959, **32**, 51.
([24]) E. Posnjack et T. Barth, *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 2234 ; *Strukt. Ber.*, 1928-1932, **2**, 225.
([25]) F. Barblan, E. Brandenberger et P. Niggli, *Helv. Chim. Acta*, 1944, **27**, 88.
([26]) R. Collongues, *C. R.*, 1955, **241**, 1577.
([27]) E. Kato, *Bull. Chem. Soc.* (Japon), 1958, **31**, 108-112.
([28]) R. Collongues et G. Chaudron, *C. R.*, 1950, **231**, 143.

échantillons sur lesquels nous reviendrons à propos des cinétiques de transformation.

Fe_2O_3 est préparé par déshydratation à 450° C de l'hydroxyde préparé lui-même par action de l'ammoniaque sur les solutions de $FeCl_3$ — Li_2CO_3 par action du gaz carbonique sur une solution de lithine préparée elle-même à partir de lithium très pur.

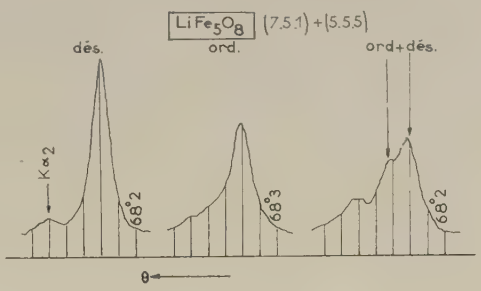


Fig. 1. — Enregistrement des raies (7, 5, 1,) (5, 5, 5) du spinelle $LiFe_5O_8$ avec le rayonnement Kα du cobalt.

L'action de la lithine très concentrée sur les solutions de $FeCl_3$ conduit à un produit fortement magnétique qui présente le diagramme d'un spinelle mal cristallisé. On obtient ainsi très facilement un oxyde $Fe_2O_3\gamma$ très mal cristallisé dont toutes les raies sont larges contrairement aux produits résultant de l'hydrolyse de $LiFeO_2$ obtenus par Mlle Théry ([29]). L'analyse thermomagnétique suivie d'un diagramme de rayons X montre que par chauffage on obtient un spinelle dont le point de Curie est le même que celui de $LiFe_5O_8$ (620° C) et $Fe_2O_3\alpha$. Le lithium, comme Michel l'a signalé ([30]), stabilise assez facilement $Fe_2O_3\gamma$.

b) **La forme désordonnée cubique C.** — Elle est du type NaCl. Nous n'avons pas fait d'étude de l'ordre à courte distance qui nécessiterait une détermination précise des intensités de rayons X diffusées aux petits angles.

L'ordre à petite distance n'est cependant certainement pas nul au-dessus de la température critique. Nous avons vu que de Boer, Van Santen et Verwey ([19]) attribuent à $LiFe_5O_8$ désordonné un ordre à courte distance important. Nous avons pu constater ici que pour $LiFeO_2$ trempé depuis 950° C le paramètre est de quelques 10^{-4} Å plus petit que pour $LiFeO_2$ trempé depuis 750° C.

Nous attribuons cette diminution du paramètre à une augmentation de l'ordre à courte distance quand on passe de 950 à 750° C. Cette modification d'ordre à courte distance répartie sur un intervalle de température assez important n'est pas visible par dilatométrie. De telles variations de paramètre (d'amplitude assez variable d'ailleurs) ont

([29]) J. Théry, *Thèse Paris* (en cours).
([30]) A. Michel, *Thèse Paris*, 1937.

été signalées dans divers alliages. Dienes ([31]) en particulier a comparé les résultats expérimentaux sur Cu_3Au aux distances interatomiques qu'il avait calculées théoriquement.

L'apparition d'autres défauts ponctuels à une température plus élevée (c'est-à-dire un désordre intrinsèque plus grand) n'est pas à exclure complètement ici non plus. Nous verrons cependant que les lacunes qui provoquent une baisse de 8.10^{-4} Å du paramètre de CoO suivant la température du traitement thermique amènent un nombre d'ions Co^{3+} tel que le composé devient noir. Rien de tel n'apparaît ici, ces oxydes restant rouges tant qu'un excès de lithium n'a pas été fourni, et nous pouvons difficilement expliquer cette variation de paramètre par l'apparition de lacunes supplémentaires dues à la fixation d'oxygène et au passage simultané du fer de l'état trivalent à l'état tétravalent.

Pour des échantillons stœchiométriques trempés depuis 750° C environ, le paramètre est de $4{,}1575 \pm 3.10^{-4}$ Å. Comme nous le verrons plus loin, les valeurs, en général par défaut, données dans la littérature ([24]) ([25]) ([26]) tiennent à des écarts à la stœchiométrie.

Les mesures de paramètres ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à compteur C. G. R. Le rayonnement Kα de l'anticathode de cobalt est focalisé par une lame de quartz courbe. Dans toutes les mesures, on a pris pour $\lambda_{K\alpha_1} = 1{,}78890$ Å et $\lambda_{K\alpha_2} = 1{,}79279$ Å. La distance de l'échantillon au compteur est de 25 cm. La fente du compteur est de 0,3 à 0,5 mm suivant les enregistrements. Pour la mesure des paramètres la vitesse de balayage de 1° θ par demi-heure permet un repérage de l'angle de diffraction θ au centième de degré. L'alimentation du générateur de rayons X est stabilisée. L'intensité du faisceau de rayons X issu du tube est elle-même stabilisée à l'aide d'une cellule au sulfure de cadmium placée sur le trajet du faisceau.

On prend pour valeur de θ la moyenne des valeurs obtenues pour deux positions symétriques du compteur par rapport au faisceau incident (trajets du rayonnement en « U » et « S »). La précision de l'ordre de 10^{-2} degré conduit à 75° θ à une erreur relative sur la distance interréticulaire de 5.10^{-5}. On arrive ainsi sur les substances cubiques comme $LiFeO_2$ à une précision de l'ordre de 2 à 3.10^{-4} Å.

Dans le cas de $LiFe_5O_8$ par exemple, les raies de diffraction des formes ordonnée et désordonnée ne se séparent pas aux petits angles par la méthode de Seeman-Bohlin-Guinier, ce qui avait amené Béhard ([17]) à supposer que les deux formes ont le même paramètre. On voit sur la figure 1 que les raies (7, 5, 1) + (5, 5, 5) à 68° θ se séparent. On trouve pour ces deux formes des paramètres de 8,332 et 8,326 Å soit un écart légèrement plus grand que celui donné par Kato ([18]).

([31]) G. J. Dienes, *Acta Metall.*, 1958, **6**, 278.

c) **La forme ordonnée** Q_I. — Mise en évidence par Niggli et coll. ([25]) elle est quadratique. Ses paramètres cristallins sont :

$$a = b = 4{,}045 \text{ Å}$$
$$c = 8{,}75 \text{ Å}.$$

Contrairement à C et Q_{II} qui sont rouges elle est, pour un traitement thermique prolongé, de couleur jaune.

L'ordre sur les cations peut être décrit à l'aide de 4 sous-réseaux quadratiques centrés A_1, A_2, A_3 et A_4 (fig. 2) où A_1, A_3 sont occupés par des atomes de fer et A_2, A_4 par des atomes de lithium.

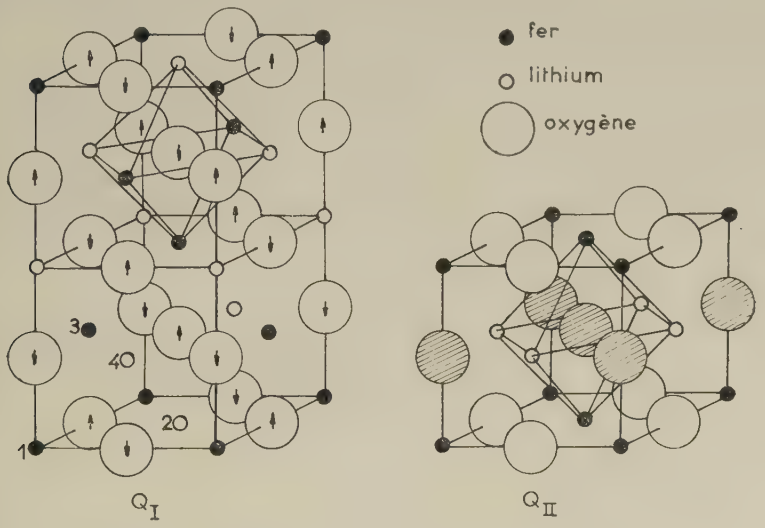


Fig. 2. — Structures ordonnées de $LiFeO_2$. Les sous-réseaux A_1, A_2, A_3, A_4 sont indiqués sur Q_I par les chiffres 1, 2, 3, 4. Les polarisations des ions oxygène dans Q_I sont indiquées par des flèches. Les ions oxygène hachurés dans la structure Q_{II} sont ceux qui ont 4 lithium et 2 fer coordinés.

Les ions oxygène sont fortement polarisés puisque chacun d'eux est entouré par trois atomes de fer et trois atomes de lithium.

Ces ions oxygène sont donc, eux aussi, ordonnés sur des sous-réseaux quadratiques centrés se distinguant par le sens de la polarisation des anions. Cette forte polarisation de l'oxygène conduit certainement à des variations des paramètres de position dans la structure D_{4h}^{19} ([25]) où les positions (0, 0, Z) ; (0, 1/2, 1/4 + Z) (0, 0 — Z), (0, 1/2, 1/4 — Z) sont occupées par l'oxygène. La valeur de Z est certainement inférieure à 1/4 pour le fer placé en (0, 0, 0) et (0, 1/2, 1/4). Déjà notable dans la

forme désordonnée l'énergie de polarisation augmentera donc encore dans Q_I.

Notons ici que l'ordre sur les anions va varier très vite en fonction de l'ordre sur les cations. Appelons S l'ordre à grande distance sur les cations.

L'anion oxygène pour lequel on a tracé dans Q_I (fig. 2) l'octaèdre de cations coordinés a comme voisins immédiats deux sites A_3, deux sites A_4, un site A_1 et un site A_2. La probabilité pour qu'un site A_1 soit occupé par un atome de fer est $\frac{1+S}{2}$ (pour S voisin de 1). Le nombre des atomes d'oxygène dont la polarisation est bien celle qu'indique leur sous-réseau décroît donc en $(1+S)^6$ (pour S voisin de 1), c'est-à-dire six fois plus vite que le nombre d'atomes de fer situés sur les sous-réseaux A_1 et A_3.

d) **La forme désordonnée Q_{II}.** - Collongues ([26]) a montré qu'elle se formait par recuit de C à 450° C. Elle est quadratique, présente un état de cristallisation moins bon que Q_I ; sa structure (fig. 2) peut être décrite à partir des mêmes sous-réseaux que pour Q_I. Mais deux sous-réseaux A_2 et A_3 sont intervertis. Les ions oxygène sont ici aussi ordonnés sur des sous-réseaux quadratiques, mais se distinguent les uns des autres par le fait que l'octaèdre de cations coordinés contient alors 4 atomes d'un type et 2 d'un autre. Les plans successifs d'ions perpendiculaires à l'axe *c* ont donc des charges globales différentes.

Les paramètres sont difficiles à déterminer avec précision puisque l'état de cristallisation est mauvais. D'autre part, les paramètres sont assez mal définis et présentent une assez grande dispersion suivant les échantillons.

Les formes Q_{II} les mieux ordonnées ont pour paramètre cristallin :

$$a = b = 4{,}10 \text{ Å}$$
$$c = 4{,}28 \text{ Å}.$$

Les intensités des raies de la phase Q_{II} sont en assez bon accord avec les valeurs que l'on peut calculer pour ces raies à partir de la structure proposée par Collongues.

Il apparaît pourtant (pratiquement confondue avec la raie (311) du spinelle $LiFe_5O_8$ quelquefois présent dans les échantillons) une raie d'intensité faible qui ne correspond pas à la structure proposée. Nous pensons que l'on a affaire à un spinelle $LiFe_5O_8$ à cristaux très petits et en relation cristallographique étroite avec Q_{II}. L'analyse thermomagnétique ne nous a pas permis de trancher ce problème, car si l'on a effectivement affaire au spinelle il est en très faible quantité, son ferrimagnétisme est très atténué par l'extrême petitesse des cristaux, enfin cette inter-

férence X disparaît à une température plus basse que celle du point de Curie (620° C) du ferrite $LiFe_5O_8$.

Parmi les propriétés en liaison avec la structure, citons la résistance à l'hydrolyse de la phase Q_{II} que Mlle Théry [29] a mise en évidence. L'analogie entre la structure de l'alliage AuCu(I) et celle de Q_{II} est intéressante à noter ici car c'est à partir de la résistance de AuCu(I) à la corrosion dans l'acide nitrique que Tammann en 1919 a émis l'hypothèse de phénomènes d'ordre-désordre dans cet alliage.

e) **Obtention de la phase Q_{II} pure** [32]. — Collongues [26] a montré que le recuit à 400° C de la forme désordonnée de $LiFeO_2$ conduisait à la forme Q_{II}. Les transformations étaient longues et incomplètes à cette température. La forme désordonnée ne disparaissait que si le chauffage avait lieu vers 500-550° C mais alors Q_{II} n'apparaissait qu'intermédiairement en donnant Q_I.

Nous avons pensé que cette lenteur de transformation était peut-être liée à des inhomogénéités entraînant des écarts locaux à la stœchiométrie et une impossibilité à l'ordre de s'établir. Nous avons donc fait subir au ferrite des recuits successifs à 550° C et 700° C, celui à 700° C étant très bref. L'ordre et le désordre s'établissant par des phénomènes de germination croissante produisent, en facilitant la diffusion, une homogénéisation de l'échantillon. Quoi qu'il en soit, après ces cyclages thermiques, la transformation ordre-désordre devient beaucoup plus rapide.

On a obtenu [32] Q_{II} après recuit de trois jours à 350° C alors qu'après 25 jours de recuit à 400° C Collongues [26] avait encore en présence de Q_{II} une forte proportion de désordonné.

Le caractère de germination et croissance de la transformation de C en Q_{II} apparaît sur les diagrammes de rayons X. Les intensités des raies (2, 0, 0) de la phase cubique et (2, 0, 0) + (0, 0, 2) de la phase quadratique permettent de déterminer le degré d'avancement de la réaction. Le pourcentage du produit désordonné transformé à l'instant t présente bien la forme caractéristique « en S » des courbes correspondant à la théorie d'Avrami [33]. Il y a une période d'incubation où Q_{II} n'apparaît pas. Cette période est sujette à de fortes variations suivant le traitement thermique auquel on a soumis le ferrite pour le désordonner. Par exemple, dans un ferrite qui a été à moitié transformé en un jour à 448° C, on a une période d'incubation de deux heures et, au bout de trois heures et demie, 2 p. 100 environ du produit ont été ordonnés. La largeur des raies de Q_{II} variable d'ailleurs avec la température rendait la détermination du pourcentage des deux phases Q_{II}

[32] M. Fayard, *C. R.* 1959, **248**, 2214.
[33] M. Avrami, *J. Chem. Phys*, 1939, **7**, 1103 ; 1940, **8**, 212 ; 1941, **9**, 177.

et C assez peu précise. La reproductibilité de ces expériences s'est considérablement améliorée à la suite des cyclages thermiques ; elle n'a pas permis d'étudier quantitativement la cinétique $C \rightarrow Q_{II}$.

f) **Spectre infra-rouge** (*). — Nous avons étudié le spectre infra-rouge des diverses formes de $LiFeO_2$. Dans le domaine du bromure de césium, on obtient pour Q_I une bande d'absorption très forte vers 27,5 μ. La technique utilisée est de placer sur un des faisceaux une faible quantité de poudre mélangée à de la vaseline entre deux lames de CsBr, sur l'autre faisceau on place de la vaseline pure entre les lames de CsBr. Comme on peut le voir sur la figure les formes ordonnées et désordonnées de $LiFe_5O_8$ présentent aussi des spectres nettement différents.

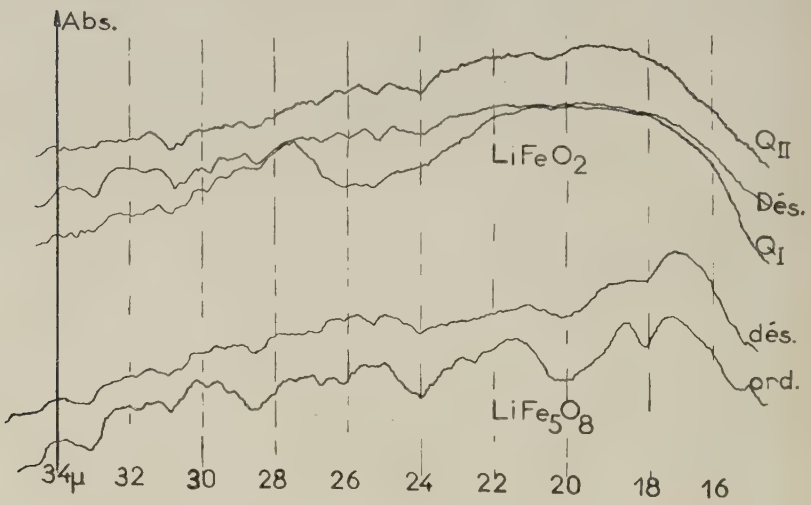


Fig. 3. — Spectres d'absorption infrarouge.

Il semble cependant que l'utilisation de pastilles comprimées de bromure de césium et de la poudre à étudier donnerait des spectres où les bandes seraient plus nettes.

Une étude approfondie des spectres infra-rouges des substances existant sous des formes ordonnées et désordonnées est semble-t-il intéressante. Elle peut conduire à des renseignements sur les symétries locales dans les diverses formes et sur les vibrations propres de deux réseaux très proches l'un de l'autre.

(*) Je remercie Mlle Quintin, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui a mis à notre disposition les spectromètres de son laboratoire.

3° Écarts à la stœchiométrie.

a) **Défaut de lithium.** — Si l'on diminue la quantité de lithium dans la préparation de $LiFeO_2$, on obtient un mélange de $LiFeO_2$ et $LiFeO_8$. La température critique ne paraît pas changer. On ne note pas non plus de variation dans le paramètre cristallin de $LiFeO_2$ cubique désordonné. $LiFeO_2$ n'est pas susceptible — du moins à l'air — d'écarts à la stœchiométrie par défaut de lithium. Sous vide au contraire $LiFeO_2$ conduit par perte de lithium à :

$Li_{1-x}Fe^{2+}_{2x}Fe^{3+}_{1-x}O$,

solution solide de $LiFeO_2$ et FeO étudiée par Collongues et Chaudron ([28]).

A basse température $LiFeO_2$ et $LiFe_5O_8$ sont en équilibre sous leurs formes ordonnées (fig. 4) et sont tous deux, comme leurs paramètres le montrent, très près de la stœchiométrie. D'autre part, l'ordre n'apparaît pas dans $Li_{1-x}Fe^{2+}_{2x}Fe^{3+}_{1-x}O$ même pour de très faibles valeurs de x.

Pour des excès de lithium, l'ordre à grande distance disparaît aussi très vite.

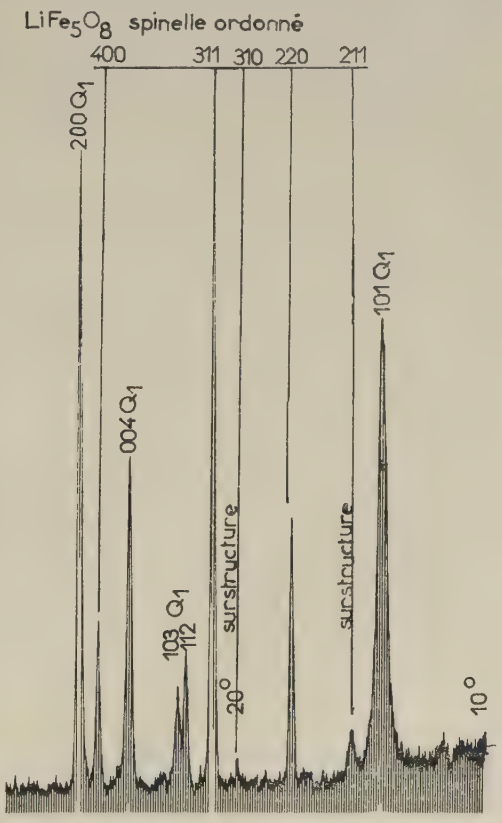


Fig. 4. — Diagramme de rayons X de 10° θ à 30° θ des oxydes $LiFeO_2$ et $LiFe_5O_8$, tous deux ordonnés en équilibre à 550° C.

Nous avons vu que l'ordre sur les anions varie beaucoup plus vite que celui sur les cations. De même un écart à la stœchiométrie va introduire un désordre sur les cations et perturber plus vite l'ordre des oxygènes polarisés. Si l'un des cations est diminué d'une propor-

tion α chaque sous-réseau d'anions est occupé par $(1 - \alpha)^3$ anions polarisés dans le bon sens à supposer que tous les cations en nombre le plus faible ne soient pas dispersés sur les quatre sous-réseaux, c'est-à-dire que l'ordre sur les cations soit maximum.

Il semble donc que l'influence des anions et de l'ordre de leurs dipôles soit très grande dans l'apparition de la forme ordonnée.

Pour les excès de lithium, nous avons montré que la phase désordonnée a un domaine d'existence assez grand.

b) **Excès de lithium.** — Si l'on met du carbonate de lithium en excès dans le mélange $Li_2CO_3 - Fe_2O_3$ servant à préparer $LiFeO_2$, on obtient au lieu d'une poudre rouge une poudre noire. Dès 2 ou 3 p. 100 d'excès de lithium la couleur change nettement.

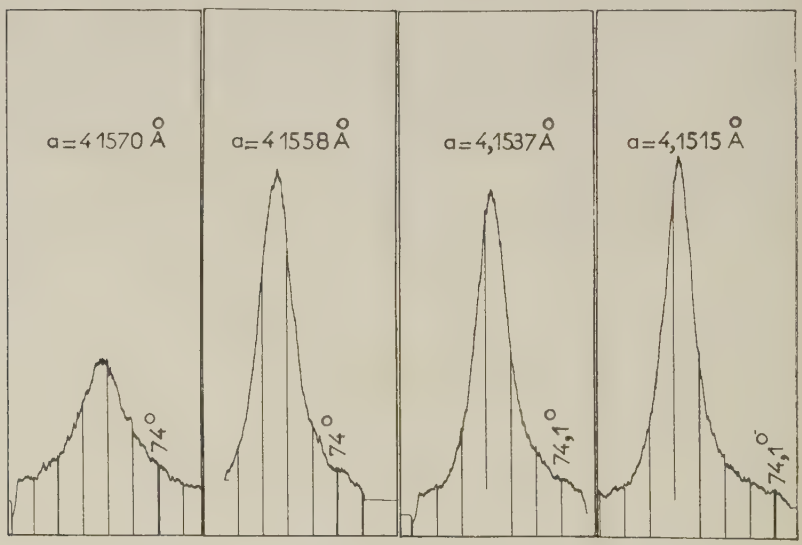


Fig. 5. — Raie (4, 0, 0) de diffraction des rayons X de 4 oxydes $LiFeO_2$ avec des teneurs croissantes en lithium raie Kα, du cobalt.

D'autre part, le paramètre cristallin diminue. Ainsi, à la stœchiométrie, le paramètre est de $4{,}1577 \pm 0{,}0003$ Å. On a atteint une valeur minimum de $4{,}1515 \pm 0{,}0003$ Å (fig. 5).

De forts excès de carbonate de lithium ont été utilisés dans la préparation de ces oxydes riches en lithium qui conservent toujours la structure NaCl. On a utilisé aussi le bioxyde de lithium Li_2O_2 qui n'a pas conduit à des paramètres plus petits. Les échantillons broyés, comprimés, ont été chauffés à des températures allant de 400 à 800° C.

C'est pour les températures les plus basses que les paramètres les plus petits ont été atteints.

Les échantillons broyés et lavés à l'eau froide ont été analysés.

Le dosage du fer a été effectué par complexométrie, à l'aide de solutions du sel disodique de l'acide éthylène-diamino-tétra-acétique à un centième de mole par litre, avec l'acide sulfosalicylique comme indicateur coloré, à *p*H voisin de 2,5 et à une température de 50° C environ.

Le lithium a été dosé par spectrométrie de flamme par comparaison avec des solutions étalons où le rapport $\frac{Fe}{Li}$ était voisin de 1 (*).

D'autre part le pouvoir oxydant a été mesuré en dissolvant le produit par l'acide sulfurique dilué en présence de sel de Mohr. Le pouvoir réducteur résiduel de la solution était alors déterminé à l'aide d'une solution titrée de sulfate cérique.

Les résultats de ces analyses sont compatibles avec la formule générale :

$$Li_{1-x}Fe^{3+}_{1-3x}Fe^{4+}_{2x}O_2$$

où x atteint au maximum la valeur de 7 p. 100 environ.

La précision de la détermination de x est évidemment assez mauvaise d'autant plus que la quantité de fer tétravalent est faible.

Le fer tétravalent a déjà été mis en évidence dans les oxydes. Scholder par exemple a récemment étudié le composé $BaFeO_3$, isomorphe de $BaTiO_3$. Scholder et coll. ([34]) signalent aussi que Li_2FeO_3 a été préparé par action de la lithine anhydre en fort excès sur K_2FeO_4. Ils n'indiquent pas si la poudre noire, très facilement décomposée par l'eau, qu'ils ont obtenue est cristallisée ou non. L'instabilité du composé Li_2FeO_3 en présence d'eau explique la faible valeur de x que nous avons obtenue.

La faible variation de paramètre indique d'autre part que les rayons ioniques des fers $^{3+}$, $^{4+}$ et du lithium satisfont à peu près à la relation :

$$3R_{Fe^{3+}} = 2R_{Fe^{4+}} + R_{Li^+}$$

ce qui entraîne pour le rayon de l'ion lithium une valeur sans doute un peu plus grande que pour le fer trivalent.

Les composés $Li_xFe_{1-x}O$ cristallisent dans le système NaCl, pour $0 < x < 0{,}6$, avec des conditions de stabilité assez différentes (atmosphère). Les autres métaux de transition au contraire présentent des écarts à la symétrie cubique pour des valeurs de x dépassant 0,3. $LiFeO_2$ est le seul des composés $LiMeO_2$ avec Me = Co, Ni, Mn à être cubique. Les contraintes élastiques dues à la différence des tailles des ions Me^{3+}

(*) Je remercie M. Chatelet, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris, qui a bien voulu mettre à ma disposition son spectromètre.

([34]) R. Scholder, K. Kindervater et W. Zeiss, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 1956, **283**, 338.

et Li^+ entraînent la formation de composés rhomboédriques (Co, Ni) ou orthorhombiques (Mn).

c) **Mesures de résistivité.** — La possibilité d'avoir dans les mêmes sites cristallins des ions de transition de valence différente nous a amené à vérifier les propriétés de semi-conducteur de $LiFeO_2$.

Elles ont été faites en courant alternatif 50 ou 1 000 périodes à l'aide d'un pont de Wheatstone.

La poudre est comprimée en forme de cube. Sur deux faces opposées, on a mis dans la poudre deux fils de platine. Après un premier frittage assez léger, on dégage les extrémités des deux fils de platine et on fritte l'échantillon à 850° C. Ces deux fils de platine sont alors soudés à deux autres fils de platine qui sont eux-mêmes reliés au pont de mesure. L'échantillon est placé dans un four dont la température est constante à un degré près.

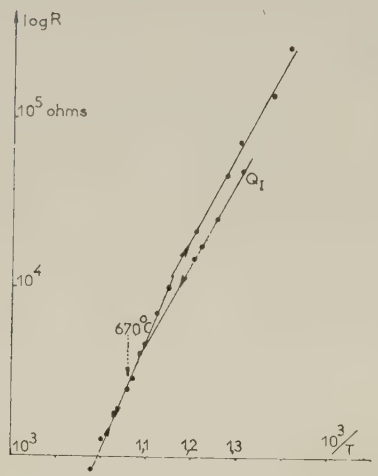


Fig. 6. — Résistivité d'un échantillon $LiFeO_2$.

La géométrie de l'échantillon est assez mal connue ; on n'obtient donc qu'un ordre de grandeur de la résistivité. Mais d'autre part, la dispersion des résultats sur les mesures de résistivité de poudres a montré que la résistance dépend beaucoup de l'état de frittage. La volatilité du lithium empêche des traitements thermiques prolongés. La valeur trouvée pour les énergies d'activation n'est pas modifiée par ces conditions expérimentales.

Les résultats de Kato ([27]) donnent des énergies d'activation assez dispersées et variables très fortement avec la température. Il utilise d'ailleurs un courant continu qui, par électrolyse du composé dépose du lithium à la cathode, d'où une modification possible de l'échantillon.

La courbe de la figure 6 montre que, pour des températures de 400 à 800° C, l'énergie d'activation est de 1,1 eV pour Q_I avec pour la forme désordonnée une légère augmentation. Ces valeurs sont bien reproductibles pour les échantillons stœchiométriques. Les variations de résistivité et de l'énergie d'activation ne sont pas assez grandes pour que l'on puisse étudier ainsi la transformation ordre-désordre.

Dans le cas d'un excès de lithium, les résistivités diminuent. La

courbe I de la figure 7 est relative à un échantillon pratiquement stœchiométrique ; la courbe II correspond à un échantillon sensiblement plus riche en lithium (paramètre cristallin inférieur de 1,5 à 2.10^{-3} Å). Nous avons pris dans ce cas une représentation logarithmique de la loi $R = R_0 T e^{q/kt}$ proposée par Heikes et Johnston ([35]) pour $Li_xMe_{1-x}O$ bien que l'intervalle de température ne soit pas assez grand pour que

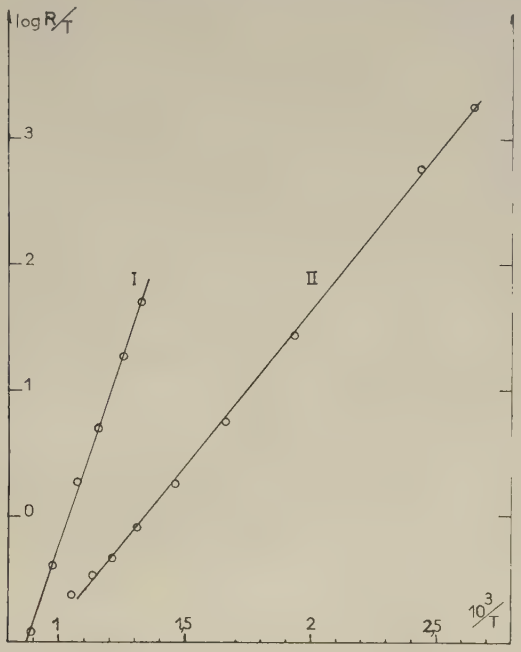


Fig. 7. — Résistivité de deux oxydes $Li_{1+x}Fe_{1-x}O_2$. La courbe I correspond à un oxyde moins riche en lithium que II. Les paramètres sont 4,157 et 4,155 Å respectivement.

l'une des deux lois ne soit pas linéaire en coordonnées semi-logarithmiques. On obtient pour I, 1,2 eV et pour II, 0,5 eV comme énergie d'activation.

Ainsi, dans le cas où l'on introduit du lithium en excès on constate, comme dans le cas de NiO ([36]), deux phénomènes :

a) la résistivité décroît ;

b) l'énergie d'activation du phénomène de conductibilité décroît.

([35]) R. R. Heikes et W. D. Johnston, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 582.

([36]) E. J. W. Verwey, P. W. Haaijman, F. C. Romeijn et G. W. Van Oosterhout, *Philips Res. Repts*, 1950, **5**, 173.

Ceci, comme la diminution du paramètre et la couleur des échantillons, est une des manifestations de la présence d'ions fer de valence plus élevée et $LiFeO_2$ est donc un composé semi-conducteur où la valence des ions fer est contrôlable par la quantité de lithium qu'on y introduit. Il n'est pas impossible que la conductibilité électrolytique trouvée par Kato joue un rôle aux températures élevées et que la branche rectiligne des courbes de la figure 6 au-dessus de 670° C corresponde à la diffusion des ions Li. Notons d'ailleurs à ce propos que les mesures de conductibilité sur les oxydes $Li_xMe_{1-x}O$ [35] [36] [37] sont faites à des températures inférieures à 500° C si bien que la diffusion du lithium ne joue aucun rôle. Cependant, la diffusion du lithium à haute température dans ces composés est facile comme le montre la volatilité de ce cation dans les traitements thermiques prolongés.

4° Transformations des diverses phases de $LiFeO_2$.

a) **La monotropie $Q_{II} \rightarrow Q_I$: une transformation continue.** Une fois la phase Q_{II} préparée pure, nous avons constaté qu'elle se transformait en Q_I et ceci à toute température où nous étions capable de préparer Q_{II}.

L'allure de la transformation dépend de la température.

A 550° C il a pu sembler au premier abord que Q_I se formait à partir de Q_{II} suivant le processus du changement de phase classique et qu'aux rayons X, on voit disparaître « sur place » les interférences de Q_{II} et apparaître les raies de Q_I.

A 400° C, au contraire, on voit facilement qu'on a affaire à un processus continu. Considérons les raies (200) et (002) (indexées par rapport à la maille pseudocubique). Leur intervalle $\Delta\theta$ est d'environ 1°10 pour Q_{II} et 2°09 pour Q_I. Nous constatons qu'il est à peu près impossible d'obtenir Q_{II} pur avec un intervalle $\Delta\theta$ égal à 1°10. Dès qu'elle est formée, la phase Q_{II} se transforme de telle sorte que $\Delta\theta$ (c'est-à-dire c/a) augmente. Et, lorsque la phase désordonnée a disparu, les raies de Q_I sont légèrement élargies et $\Delta\theta$ est passé de 1°10 à un peu moins de 1°20.

Pour des recuits plus prolongés $\Delta\theta$ augmente et les raies de diffraction s'élargissent. Enfin, au bout d'un temps assez long les raies s'affinent à nouveau en se séparant, et l'on obtient la phase Q_I. Les raies de surstructure de Q_{II} disparaissent et celles de Q_I apparaissent graduellement.

b) **Formes intermédiaires entre Q_{II} et Q_I.** On obtient ainsi des phases intermédiaires entre Q_I et Q_{II}. Il ne peut s'agir de mélanges

[37] S. Van Houten, *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, **17**, 7.

de Q_I et Q_{II} en proportions variables car les raies (002) et (200) se sépareraient. D'autre part, l'intensité des raies de surstructure ne varie pas, même approximativement, de façon linéaire comme dans le cas d'un mélange. On arrive à obtenir des phase quadratiques avec $\Delta\theta$ voisin de 1°50 où les raies de surstructure appartenant à Q_{II} et Q_I existent en même temps avec des intensités très faibles (fig. 8).

Nous pouvons calculer l'intensité des raies de diffraction des phases intermédiaires. Les sous-réseaux A_1 et A_4 sont occupés respectivement par des atomes de fer et de lithium. Par une phase intermédiaire le sous-réseau A_3 est occupé par $N(1-\alpha)$ atomes de fer et $N\alpha$ atomes de lithium et le sous-réseau A_2 par $N\alpha$ atomes de fer et $N(1-\alpha)$ atomes de lithium. Pour $\alpha = 0$, on a Q_I et pour $\alpha = 1$, on a Q_{II}. Supposons que les atomes de fer et lithium soient disposés statistiquement sur les sites A_2 et A_3. Nous nous bornons à évaluer les raies de surstructure relatives aux cations. Les positions cristallographiques et les facteurs de diffusion des atomes qui s'y trouvent sont :

A_1 (0, 0, 0) (1/2, 1/2, 1/2) : f_{Fe}
A_2 (0, 1/2, 1/2) (1/2, 1/2, 0) : $\alpha f_{Fe} + (1-\alpha) f_{Li}$
A_3 (0, 1/2, 1/4) (1/2, 0, 3/4) : $(1-\alpha) f_{Fe} + \alpha f_{Li}$
A_4 (1/2, 0, 1/4) (0, 1/2, 3/4) : f_{Li}.

Le facteur de structure $F(h) = \Sigma f_i \exp. 2\pi i \vec{h}.\vec{r}$ peut s'évaluer directement en constatant que les sous-réseaux A_1 et A_4 sont constitués par $(1-\alpha)+\alpha$ atomes de fer et $(1-\alpha)+\alpha$ atomes de lithium. On voit qu'on a un facteur de structure

$$F_{hkl} = (1-\alpha) F_{hkl}(Q_I) + \alpha F_{hkl}(Q_{II})$$

$F_{hkl}(Q_I)$ est le facteur de structure relatif à Q_I seul et
$F_{hkl}(Q_{II})$ est le facteur de structure relatif à Q_{II} seul.

L'intensité I d'une raie de diffraction que l'on retrouve dans Q_I avec l'intensité I_0 a pour valeur :

$$I = (1-\alpha)^2 I_0$$

I_0 étant l'intensité dans Q_I.

De même, une raie de surstructure existant dans Q_{II} avec une intensité I'_0 aura dans la phase intermédiaire une intensité :

$$I = \alpha^2 I'_0.$$

Pour $\alpha = 0{,}5$ par exemple on voit que les raies de surstructure relatives aux deux formes Q_I et Q_{II} ont leurs intensités réduites au 1/4 de leur valeur au lieu de 1/2 dans le cas d'un mélange équimoléculaire. Pour peu que l'ordre sur A_2 et A_3 ne soit pas parfait, l'intensité des raies

de surstructure peut diminuer encore plus. C'est ce que l'on constate sur la figure 8.

La dissymétrie des raies (0, 0, 2) et (2, 0, 0) montre d'autre part que ces phases intermédiaires entre Q_I et Q_{II} ne sont pas très homogènes. Ceci semble dû à la façon même dont on les obtient : dès le début

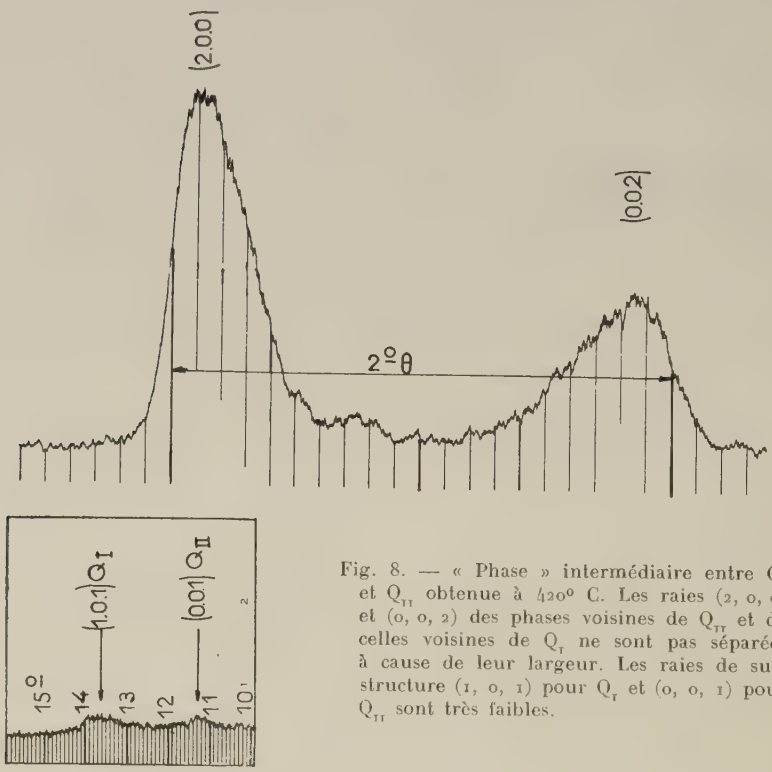


Fig. 8. — « Phase » intermédiaire entre Q_I et Q_{II} obtenue à 420° C. Les raies (2, 0, 0) et (0, 0, 2) des phases voisines de Q_{II} et de celles voisines de Q_I ne sont pas séparées à cause de leur largeur. Les raies de surstructure (1, 0, 1) pour Q_I et (0, 0, 1) pour Q_{II} sont très faibles.

de sa formation aux dépens de C, Q_{II} commence à se transformer en Q et les dernières quantités de Q_{II} formées seront mélangées à d'autres déjà partiellement transformées.

Enfin, en examinant plus attentivement les transformations se produisant vers 550° C, on voit que leur nature est la même qu'à 400° C. Il apparaît cependant une variation rapide, voire une discontinuité, dans les formes intermédiaires, à partir de $\Delta\theta = 1°35$ environ. On constate alors que les raies de diffraction X (2, 0, 0) et (0, 0, 2) de formes voisines de Q_I apparaissent pour une valeur de $\Delta\theta$ voisine de 1°85. Ces raies sont séparées de celles de la phase voisine de Q_{II} d'une façon

analogue à ce que l'on voit sur la figure 9. Le doublet dont $\Delta\theta$ est de 1°35 s'affaiblit et disparaît alors que celui qui est voisin de Q_I devient plus intense. On a donc 2 processus continus correspondant à des variations de $\Delta\theta$ de 1°10 à 1°35 et de 1°85 à 2°10. Pour les valeurs de $\Delta\theta$ comprises entre 1°35 et 1°85, nous avons un processus beaucoup plus rapide. Nous pouvons supposer que les transformations continues

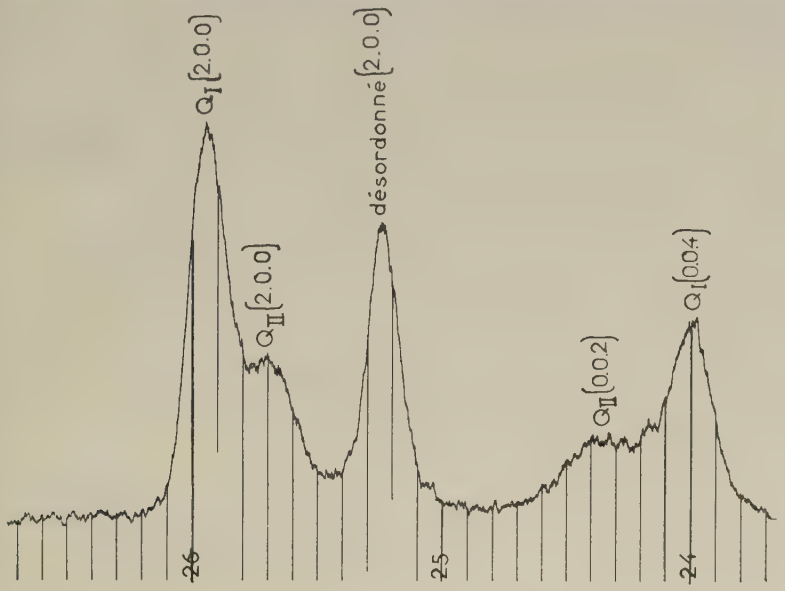


Fig. 9. — Spectre de diffraction X d'une phase Q_{II} recuite 5 minutes à 580° C. On constate, d'une part, une transformation $Q_{II} \longrightarrow Q_I$ où les raies relatives aux phases voisines de Q_I se séparent de celles voisines de Q_{II}, d'autre part, l'apparition de la phase désordonnée.

ont été brutalement accélérées sans que la nature de la transformation ait été modifiée. Ou bien nous pouvons aussi émettre l'hypothèse que la transformation devient discontinue.

Il est difficile de trancher entre ces deux hypothèses. L'asymétrie et la largeur des raies (2, 0, 0) et (0, 0, 2) des formes intermédiaires comme celle de la figure 8 nous semblent dues aussi à cette «accélération» dans le domaine des $\Delta\theta$ de 1°40 à 1°80. D'autres diagrammes de formes intermédiaires entre Q_{II} et Q_I ont été publiés dans la référence ([32]).

c) **Cinétique** $Q_{II} \longrightarrow Q_I$. — Il était assez difficile de mesurer avec précision au diffractomètre les intensités des raies de surstructure car ces dernières, du moins les plus intenses, se trouvent à des angles

de Bragg θ assez faibles (avec le rayonnement Kα du cobalt 11° et 14° pour Q_{II} et Q_I). D'autre part, l'état de cristallisation des phases intermédiaires est mauvais.

Nous avons vérifié cependant que l'intensité des raies de surstructure de Q_{II} diminuait lorsque l'écart Δθ entre les angles de Bragg des raies (2, 0, 0) et (0, 0, 2) augmentait. Nous avons donc mesuré le rapport :

$$\frac{I_{(1,0,0)}}{I_{(2,0,0)} + I_{(0,0,2)}}$$ (voir tableau I)

Tableau I

$\frac{I_{(1,0,0)}}{I_{(2,0,0)}+I_{(0,0,2)}}$	0,73	0,64	0,64	0,61 0,59	0,54	0,57	0,56	0,58 0,54	0,43
Δθ°	1,15	1,228	1,245	1,252	1,27	1,285	1,305	1,31	1,365

La méthode utilisée est le comptage de l'intensité des rayons X arrivés sur la fente du compteur pendant le balayage de la raie à une vitesse de 1°/30 minutes. Le fond continu est évalué par comptage pour deux positions fixes du compteur avant et après la raie. On extrapole alors linéairement.

Pour Δθ = 1°15, on a utilisé la planimétrie des raies enregistrées afin d'éliminer l'intensité de la raie (2, 0, 0) de la phase désordonnée non encore transformée.

On voit sur le tableau I que le rapport $\frac{I_{(1,0,0)}}{I_{(2,0,0)} + I_{(0,0,2)}}$ diminue lorsque Δθ augmente. Ce rapport est en liaison avec le paramètre d'ordre à grande distance. Sans qu'il soit possible vu le manque de précision des mesures de déterminer en valeur absolue le paramètre d'ordre (*), on peut en déduire que l'ordre de la phase Q_{II} est maximum lors de l'apparition de cette phase aux dépens de C. Ainsi la différence Δθ des angles de Bragg des raies (2, 0, 0) et (0, 0, 2) caractérise une phase Q_{II} et mesure le degré d'avancement de la transformation continue $Q_{II} \rightarrow Q_I$. Nous avons donc mesuré la variation de Δθ en fonction du temps.

Dès les premières expériences une totale absence de reproductibilité empêchait de tirer la moindre conclusion des résultats.

La transformation se montrait très sensible à la composition chimique et à « l'histoire » thermique de l'échantillon. Pour contrôler ces facteurs,

*) Dans l'hypothèse exposée au paragraphe précédent, il faudrait « paramètres d'ordre à grande distance pour caractériser une phase intermédiaire entre Q_{II} et Q_I.

nous avons préparé une grande quantité d'oxydes $LiFeO_2$ en utilisant une cinquantaine de grammes d'oxyde ferrique. Le mélange avec Li_2CO_3 était effectué dans un malaxeur en agate. Après réaction des produits à 560° C, on a fait subir au ferrite une dizaine de cyclages thermiques : 480° C pour obtenir l'ordre et 700° C pour désordonner l'oxyde.

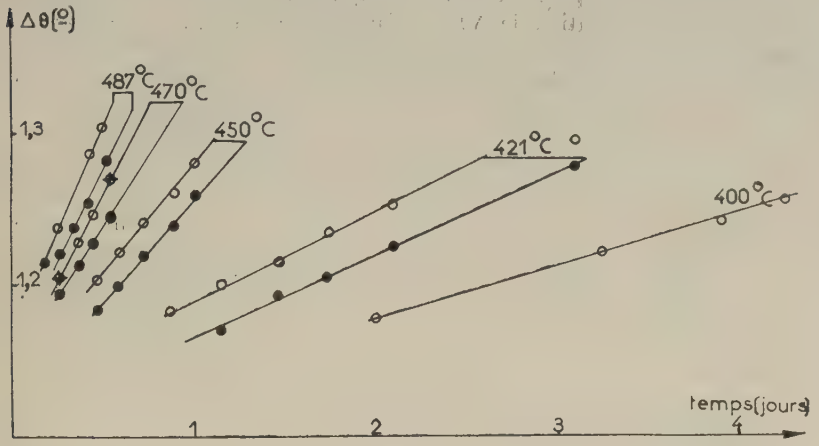


Fig. 10. — Variation de la différence $\Delta\theta$ entre les angles de Bragg des raies (0, 0, 2) et (2, 0, 0).

○ échantillons désordonnés à 740° C ; ● échantillons désordonnés à 850° C.

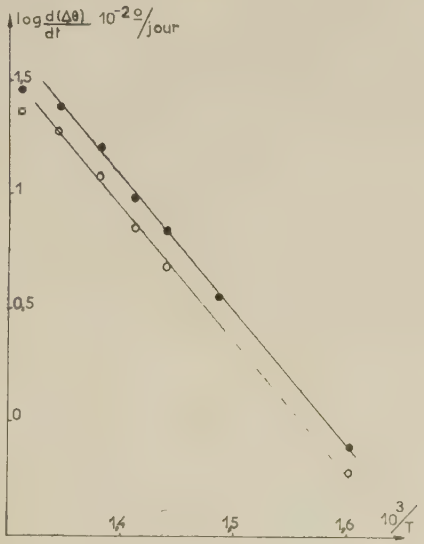


Fig. 11. — Variation du logarithme de la vitesse de transformation en fonction de $\frac{1}{T}$.

● désordre obtenu à 740° C ;

○ désordre obtenu à 850° C.

Enfin, la moitié de l'oxyde obtenu était désordonné à 740° C, l'autre moitié à 850° C.

Ces échantillons étaient ensuite soumis dans le même four et pendant le même temps à des traitements isothermes entre 350 et 480° C. Les angles $\Delta\theta$ sont mesurés (pour les deux familles d'échantillons) en fonction du temps de recuit. Les oxydes désordonnés à 850° C ont des vitesses de variation de $\Delta\theta$ plus faibles que ceux qui ont été désordonnés à 740° C (fig. 10 et 11).

Mais le logarithme des vitesses en fonction de 1/T (fig. 11) conduit à une énergie d'activation qui est dans les deux cas de l'ordre de 1,1 eV.

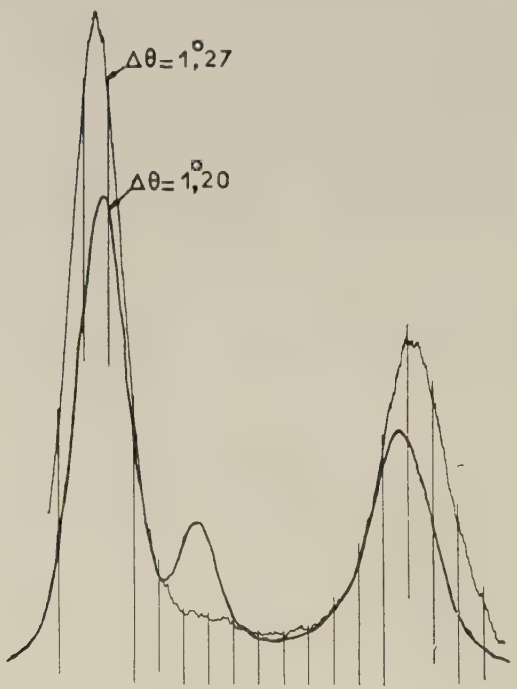


Fig. 12. — Doublets (2, 0, 0) et (0, 0, 2) de deux échantillons recuits à 470° C. Ils correspondent aux deux points extrêmes de l'isotherme 470° de la figure 10.

Nous avons préparé une troisième série d'échantillons qui a conduit à une énergie d'activation identique.

L'étude cinétique ainsi faite n'a de signification que si la phase voisine de Q_{II} dont on étudie la transformation est bien caractérisée par la grandeur $\Delta\theta$, ce que nous avons vérifié plus haut. Mais dans ce cas l'énergie d'activation est aussi celle de toute autre grandeur caractérisant cette phase, par exemple le paramètre d'ordre S.

On a en effet :

$$\Delta\theta = f(S)$$

et :

$$\frac{d(\Delta\theta)}{dt} = \frac{df}{dS} \cdot \frac{dS}{dt}.$$

Les logarithmes des dérivés de $\Delta\theta$ et de S par rapport au temps ne diffèrent donc que par une constante $\log \frac{df}{dS}$ à condition, bien sûr, que la

cinétique soit faite sur un intervalle $\Delta\theta$ petit, c'est-à-dire pour une faible variation de S.

Enfin, nous avons essayé d'étudier la cinétique de la transformation $Q_{II} \rightarrow Q$ à un autre degré d'avancement. Nous n'avons pu obtenir

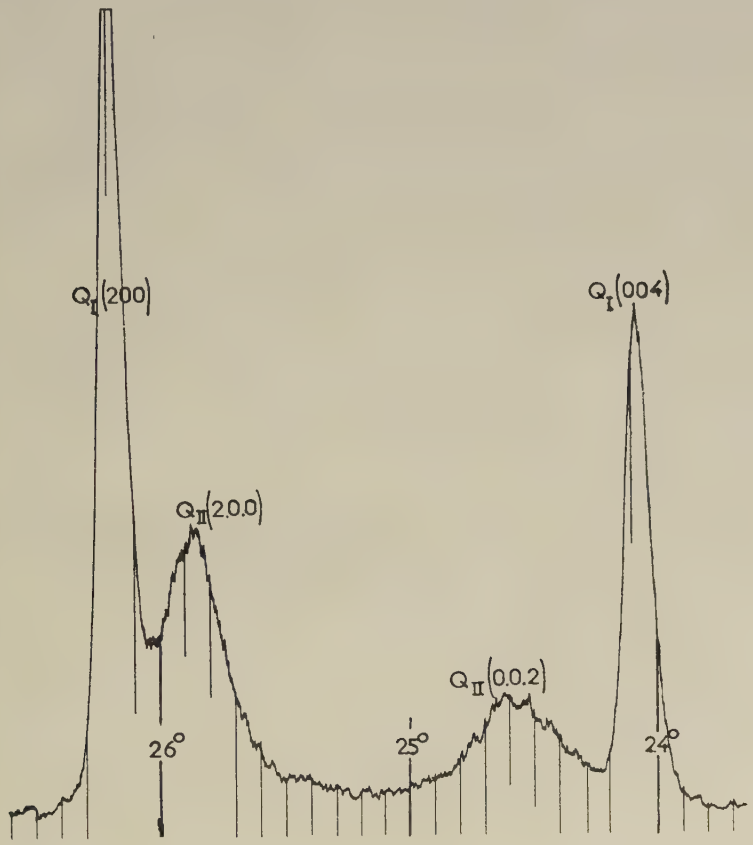


Fig. 13. — Enregistrement des raies (2, 0, 0) et (0, 0, 2) des deux phases Q_{II} et Q_I obtenues après recuit à 400° C d'un mélange où Q_I et C coexistent sans transformation à 650° C.

de résultats suffisamment précis. Il est impossible, vu la largeur des raies de se placer à des valeurs de $\Delta\theta$ voisines de 1°50. Plusieurs essais dans le domaine $\Delta\theta$ voisin de 1°90 n'ont pas abouti. En effet, les échantillons arrivés à ce stade, dans des conditions, semblait-il, identiques, présentaient une dispersion sur leurs propriétés trop grande pour

qu'on puisse les étudier en obtenant une reproductibilité satisfaisante. Les résultats — assez imprécis — obtenus conduisent pourtant à une énergie d'activation nettement plus grande que 1,1 eV.

Le passage de Q_I à Q_{II} correspond à l'échange des populations des sous-réseaux A_2 et A_3. Dans les formes intermédiaires les cations sont répartis de façon plus ou moins statistique sur ces deux sous-réseaux. L'échange de deux cations situés en A_2 et A_3 peut se faire sans intervention de lacune par rotation d'un triangle de cations. Sur la figure 2, on peut voir que le triangle (3, 2, 4) de Q_I par rotation dans le sens 3, 2, 4 conduit à la disposition des cations dans Q_{II}, à savoir deux lithium en 3 et 4 et un fer en 2. La variation de l'énergie d'activation du début à la fin de la transformation $Q_{II} \rightarrow Q_I$ pourrait donc être liée à la variation de la barrière d'énergie qui s'oppose à la rotation d'un triangle de cations dans les deux formes Q_{II} et Q_I.

Ces rotations se produiraient dans les plans (1, 1, 1). Les variations des distances interréticulaires (1, 1, 1) sont extrêmement faibles d'une phase à l'autre : la raie (1, 1, 1) reste fine dans les transformations $C \rightarrow Q_{II} \rightarrow Q_I$ et seule la raie (2, 2, 2) est résolue dans les mélanges C, Q_I. Cette propriété, liée à la constance du rayon moyen des cations et à la très faible différence des rayons du fer et du lithium, est favorable à ce type de diffusion.

d) **Température de transition** $Q_{II} \rightleftharpoons C$. — A des températures supérieures à 480° C, la cinétique devient très difficile à étudier quantitativement. En effet, les temps de recuit deviennent assez courts par rapport au temps que met un échantillon à se mettre à la température du four car les poudres comprimées conduisent mal la chaleur. Enfin dans les cinétiques exposées, les recuits isothermes sont faits sur C qui se transforme en Q_{II}. A partir de 500° C, un élargissement des raies de Q_{II} montre que la cinétique $Q_{II} \rightarrow Q_I$ devient rapide par rapport à la transformation $C \rightarrow Q_{II}$.

Les essais de mesure de $\Delta\theta$ effectués sur des échantillons Q_{II} préparés à 400° C n'ont pas donné de résultats satisfaisants du point de vue de la reproductibilité à des températures supérieures à 500° C.

Si Q_{II} est placé à des températures de l'ordre de 580° C on obtient à la fois Q_I et C dans deux transformations simultanées, l'une discontinue qui conduit à la forme désordonnée, l'autre continue qui donne Q_I (fig. 9).

Si Q_{II} est placé dans un four à plus de 600° C, on obtient C pur. Il apparaît donc que la température de 580° C est la température de transition $Q_{II} \rightleftharpoons C$.

Il semble donc que Kato [38] ait confondu les températures de transition de Q_I et de Q_{II}.

---

[38] E. Kato, *J. Chem. Soc.* (Japon), 1959, **32**, 631.

e) **Coexistence de C et Q_I.** Les deux phases Q_I et C ainsi obtenues vers 580° C coexistent ensuite pendant un traitement thermique plus prolongé. Entre 580 et 670° C, les phases désordonnées et Q_I peuvent ainsi « être en équilibre » en proportions variables pendant plusieurs mois. Nous avons peut-être dans ce cas l'exemple de la coexistence de 2 phases au sens précisé par Ubbelhode ([39]) : il faut tenir compte de l'augmentation d'énergie libre due aux tensions et aux énergies superficielles dans la formation d'un germe de Q_I dans C. Ces germes ayant ainsi une énergie libre trop élevée par rapport à C ne peuvent se former.

Nous avons donc affaire à une transformation possible (au sens thermodynamique) qui ne se produit pas à cause des contraintes créées par cette transformation. Ainsi, d'une part, Kato ([27]) trouve bien par analyse thermique une absorption de chaleur dans la transformation $Q_I \rightarrow C$; d'autre part, la dilatométrie montre que l'on n'a pas de réversibilité de cette transformation, alors que pour $LiFe_5O_8$ on a des courbes dilatométriques où l'hystérésis devient à peu près négligeable si les vitesses de chauffage et de refroidissement sont assez lentes.

f) **Apparition de l'ordre dans le système $LiFeO_2$.** Pour des températures comprises entre 670 et 580° C, les phases Q_I et C ne se transforment pas. D'autre part, la forme désordonnée C donne par chauffage au-dessous de 580° C la forme Q_{II} transitoire puis Q_I. Ainsi la transformation $C \rightarrow Q_I$ ne se produit pas directement ; il faut passer par l'intermédiaire de Q_{II}.

Cette transformation ne se produit pas même lorsque C est en présence de Q_I déjà formé. Si nous avons les deux phases C et Q_I coexistant à 650° C, un chauffage à 400° C laisse Q_I inchangé et C se transforme alors en Q_{II} ; on a alors un mélange $Q_I + Q_{II}$. On peut voir sur la figure 13 que les raies (2, 0, 0) et (0, 0, 4) de Q_I sont fines et que leur intervalle $\Delta\theta$ correspond à une forme bien ordonnée contrairement aux raies analogues de la figure 9. Ceci est en bon accord avec les considérations précédentes sur les contraintes créées par l'apparition des germes ordonnés. Q_{II} provoque certainement dans la matrice désordonnée des tensions plus faibles que Q_I ; ses paramètres cristallins c et a sont en effet beaucoup plus voisins du paramètre a_0 de la forme désordonnée. Nous verrons une autre explication basée sur les énergies électrostatiques.

Signalons que l'étude du diagramme d'équilibre du système $Li_2O - Fe_2O_3$ au voisinage de la composition équimoléculaire que nous avions entreprise tout d'abord perd sa signification en raison des phénomènes de coexistence que nous venons d'exposer.

([39]) UBBELHODE, *Xe Conseil de Chimie Solvay*, 1956, 178.

5° Remarques sur la stabilité des diverses formes.

Nous avons déjà signalé dans l'introduction les effets énergétiques importants calculés par de Boer et coll. ([19]) dans le cas de $LiFe_5O_8$ et par Bertaut ([9]) dans le cas de la pyrrhotine Fe_7S_8. Nous pouvons obtenir une évaluation de l'énergie électrostatique grâce à la méthode classique d'Ewald ou celle, plus pratique, de Bertaut ([22]).

Ce dernier donne pour l'énergie électrostatique du cristal rapportée à une maille :

$$W = \frac{18\pi R^2}{V} \sum_h |F(h)|^2 \frac{(\sin\alpha - \alpha\cos\alpha)^2}{\alpha^8} - \frac{3}{5R}\sum_i q_i^2$$

V est le volume de la maille,

R la plus courte distance séparant 2 ions,

$F(h)$ est une expression analogue au facteur de structure utilisé en cristallographie $= \sum_j q_j \exp 2\pi i h.r_j$,

où h est un vecteur de l'espace réciproque et q_j la charge de l'ion : α est égal à $2\pi Rh$.

La première somme se fait sur tous les points de l'espace réciproque, la deuxième sur une maille.

Les ions sont supposés sphériques et n'empiétant pas les uns sur les autres.

En première approximation, nous supposons que Q_I a un rapport $\frac{c}{a}$ égal à 2 et Q_{II} égal à 1. Nous négligeons aussi les variations de volume. La différence des énergies des phases Q_I et C (rapportée à une maille de rapport $\frac{c}{a} = 2$), W_{St} énergie de stabilisation s'écrit :

$$W_{St} = \frac{9\pi}{16a}\left[\sum_{h(\text{dés.})} |F(h)|^2 \frac{(\sin\alpha - \alpha\cos\alpha)^2}{\alpha^8} - \sum_{h(Q_I)} |F(h)|^2 \frac{(\sin\alpha - \alpha\cos\alpha)^2}{\alpha^8}\right] - \frac{12}{5a}\left[\sum_{(\text{dés.})} q_i^2 - \sum_{(Q_I)} q_i^2\right].$$

Dans le premier crochet, les expressions relatives aux « raies fondamentales » (dans ce cas (1, 1, 1) (3, 1, 1) (3, 3, 1), etc., du système cubique à faces centrées) disparaissent. Il ne reste plus que les expressions relatives aux « raies de surstructure » de Q_I (1, 0, 1) (1, 0, 3) (1, 2, 1) (1, 2, 3) et (1, 0, 5) (3, 0, 1), etc.

Dans le deuxième crochet, les sommes des carrés relatifs aux oxygènes disparaissent et, en appelant q la charge moyenne égale à 2 charges élémentaires, on a :

$$\sum_{\text{dés.}} q_i^2 - \sum_{Q_I} q_i^2 = 8q^2 - 4 \cdot \frac{9}{4} q^2 - 4 \frac{q}{4}^2 = -2q^2.$$

On obtient donc :

$$W_{St} = \frac{9\pi}{16a} \sum_{\substack{Q_I \\ \text{(surstructure)}}} |F(h)|^2 \frac{(\sin \alpha - \alpha \cos \alpha)^2}{\alpha^8} - \frac{24}{5} \frac{q^2}{a}$$

or, $F(h) = 2\,q(1 \pm i)$ pour les raies de surstructure, d'où :

$$|F(h)|^2 = 8q^2.$$

Soit en appelant p le facteur de multiplicité d'une famille de plans h :

$$W_{St} = \frac{q^2}{a} \left[-\frac{25}{4} + \frac{9\pi}{2} \sum_h p \frac{(\sin \alpha - \alpha \cos \alpha)^2}{\alpha^8} \right].$$

La sommation sur 5 raies donne :

$W_{St} = \frac{q^2}{a} \times 3{,}57$ (énergie rapportée à la maille quadratique $\frac{c}{a} = 2$), soit pour la maille cubique : $1{,}78 \frac{q^2}{a}$.

Si nous réalisons le même calcul pour Q_{II}, nous trouvons pour une maille cubique $2{,}08 \frac{q^2}{a}$. L'énergie totale de la maille désordonnée cubique est $13{,}99 \frac{q^2}{a}$ (calculée aussi avec 5 « raies »).

Deux constatations immédiates : d'une part les énergies des formes ordonnées diffèrent de celle de la forme désordonnée de quantités considérables : 25 à 30 eV pour une maille ou 300 kcal, environ pour une mole $LiFeO_2$ (l'énergie de la forme totalement désordonnée étant de 1 100 kcal). D'autre part, l'énergie de la forme Q_{II} est inférieure à celle de la forme Q_I. Les différences sont suffisantes pour que l'on puisse affirmer qu'en affinant le calcul on ne changerait pas cet ordre.

Remarquons d'ailleurs que tenir compte des vraies valeurs de c et a dans Q_{II} et Q_I au lieu de les considérer comme « cubiques » serait une correction analogue à celle qui tiendrait compte des variations de volume. Or, la racine cubique des volumes varie très peu : nos mesures de rayons X nous donnent (en accord avec les résultats de dilatométrie de Kato) pour la forme $Q_I \sqrt[3]{\frac{V}{2}} = 4{,}152$ Å, arête de la maille cubique équivalente. Pour Q_{II}, on peut évaluer la variation de volume par rapport à Q_I en mesurant les différences des angles de Bragg des raies (2, 0, 0) et (0, 0, 2). On arrive ainsi à $\sqrt[3]{V} = 4{,}153$ Å. La variation de

l'énergie $\frac{q^2}{a} \times 13{,}99$ pour ces valeurs est évidemment négligeable vis-à-vis des effets trouvés précédemment.

L'énergie de répulsion de Born en $\frac{1}{r^n}$ est sans incidence sur l'ordre des énergies de réseau, qu'elle diminue du dixième de leur valeur environ.

Il apparaît donc que, dans Q_I, une autre interaction abaisse l'énergie et la rend inférieure à celle de Q_{II}. Nous pensons que cette énergie a son origine dans la polarisation des anions. Il y a d'une part l'énergie nécessaire pour polariser les anions ; α étant la polarisabilité et E le champ électrique local auquel sont soumis les anions, l'énergie de polarisation par atome d'oxygène est $\frac{1}{2} \alpha E^2$. D'autre part, les dipôles ainsi créés interagissent. Sur les 12 atomes d'oxygène premiers voisins d'un dipôle m donné, les 4 atomes situés dans le même plan perpendiculaire à c que m, donnent une interaction d'attraction. Les 8 autres situés au-dessus et au-dessous de m (fig. 2) donnent des interactions positives et négatives dont la somme est nulle.

L'énergie d'interaction de deux dipôles est $\frac{m^2}{r^3}$ soit $\frac{\alpha}{r^3} \alpha E^2$, soit pour N atomes d'oxygène une énergie :

$$N \times \frac{2\alpha}{r^3} \alpha E^2$$

alors que pour le premier type d'énergie, on avait $\frac{Na}{2} E^2$. Nous ne tenons compte dans l'interaction des dipôles que des voisins immédiats, ce qui se justifie par la décroissance en r^{-3}.

Si l'on prend pour α $2{,}5 . 10^{-24}$ C. G. S. (51,29), on a, avec $r = \frac{a\sqrt{2}}{2}$:

$$\frac{4\alpha}{r^3} = \frac{2{,}5 \times 10^{-24} \times 16}{(4{,}16)^3 \sqrt{2} . 10^{-24}} \simeq 0{,}4.$$

L'énergie d'interaction des dipôles (en ne tenant compte que des premiers voisins) est donc une énergie importante puisqu'elle est une fraction appréciable de l'énergie de polarisation. Si, comme il est probable cette interaction est inférieure aux 40 p. 100 que nous avons trouvés ici, il reste cependant que cette énergie d'interaction des dipôles est certainement très importante pour déterminer la stabilité relative de Q_I car dans Q_{II} et dans la forme désordonnée l'énergie de polarisation proprement dite est déjà très importante. Notons de plus que l'interaction de ces dipôles provoque une contraction de l'axe a vis-à-vis de l'axe c, puisqu'on a une attraction des dipôles voisins dans les plans (0, 0, 1).

Si nous prenons, pour champ électrique E polarisant l'oxygène, celui qui est créé à la position cristallographique $\left(Z = \frac{1}{4}\right)$ de l'oxygène par les charges des cations environnants, nous avons pour E une valeur de $\frac{2e}{\left(\frac{c}{4}\right)^2}$ en appelant e la charge de l'électron ; d'où une énergie $\frac{1}{2}\alpha E^2$ égale à $\frac{2\alpha e^2}{\left(\frac{c}{4}\right)^4}$, ce qui donne en électron-volts :

$$\frac{3{,}88 \times 2}{(2{,}38)^4} \times 14{,}4 = 3{,}6 \text{ eV}$$

soit 115 kcal par atome d'oxygène ou 230 kcal par mole $LiFeO_2$. En réalité l'énergie de polarisation est beaucoup plus faible. Les charges des cations voisins immédiats de l'oxygène sont trop proches du dipôle qu'elles y créent pour qu'on puisse admettre que l'énergie d'interaction est de la forme $\frac{1}{2}\frac{\alpha e^2}{r^4}$. D'autre part, il serait nécessaire dans un calcul plus précis de tenir compte du champ des autres charges et des autres dipôles du réseau et de la constante diélectrique du milieu.

De faibles variations des paramètres de position des atomes peuvent modifier notablement la valeur de l'énergie électrostatique, comme l'a montré Delorme ([21]) dans le cas de $LiFe_5O_8$. Cependant les rayons X ne font pas la distinction entre le déplacement « en bloc » de l'atome et la polarisation des couches électroniques. Il apparaît ici une difficulté supplémentaire qui serait difficile à résoudre pour $LiFeO_2$ dans le cas où l'on connaîtrait les paramètres de position des atomes. Dans tout ce qui précède nous avons appelé polarisabilité la polarisabilité électronique de l'ion. Le déplacement de l'ion (paramètre de position) auquel nous faisons allusion correspond à la polarisabilité ionique.

Nous pouvons évaluer dans la théorie quasi-chimique de Bethe les énergies de configuration des diverses formes ordonnées. Nous assimilons pour cela LiFeO à un alliage fer-lithium où les atomes s'ordonnent dans les sites octaédriques du réseau d'oxygène. L'énergie de configuration de la forme ordonnée comptée à partir de la forme totalement désordonnée est :

$$E = 1/2 N^e w$$

où N^e est le nombre de sites cristallographiques et w une expression égale à $2w_{FeLi} - w_{LiLi} - w_{FeFe}$ où w_{AB} est l'énergie d'interaction des deux atomes voisins A et B. La température critique T_c est liée à w par la relation (voir par exemple Fowler et Guggenheim ([2])) :

$$w = kT_c z \text{ Log } \frac{z}{z-2}$$

où z est le nombre de coordination (des cations pris entre eux), ici 12. On a donc :

$$E = 2{,}14 T_c \text{ cal/mole.}$$

Comme $T_c = 943^\circ$ K pour Q_I et 853° K pour Q_{II}, on a :

$$E_I = 2{,}02 \text{ kcal/mole}$$
$$E_{II} = 1{,}82 \text{ kcal/mole.}$$

D'où une différence de 0,20 kcal/mole entre les énergies de Q_I et Q_{II} au zéro absolu.

On constate la différence énorme entre les énergies ainsi calculées et celles que l'on trouve par la méthode électrostatique. Ceci tient au fait que les forces cohésives du réseau ionique sont à longue portée et qu'il faut tenir compte dans l'évaluation de la constante de Madelung des interactions d'atomes déjà éloignés. Dans la méthode quasi-chimique au contraire, on ne tient compte que des interactions entre premiers voisins.

Malgré cela, les résultats de Bethe ou Bragg et Williams donnent une évaluation de la chaleur mise en jeu dans la transformation plus proche de la réalité. On trouve aussi, d'une façon très formelle d'ailleurs, que la phase Q_I est stable vis-à-vis de la phase Q_{II} puisque sa température critique est supérieure.

Bien que les résultats de la méthode quasi-chimique soient plus satisfaisants sur le plan qualitatif ou même sur le plan quantitatif comme Ketelaar l'a montré pour Ag_2HgI_4 il est indéniable que les forces électrostatiques jouent le rôle fondamental dans les phénomènes ordre-désordre. Dans les calculs de l'énergie électrostatique des formes ordonnées qui ont été faits les valeurs trouvées sont beaucoup trop grandes par rapport à kT pour que les transformations soient possibles. Toutes ces substances devraient être ordonnées et les transformations impossibles.

Comme il n'en est rien, il nous faut admettre que l'énergie de la forme désordonnée est beaucoup plus basse que l'hypothèse du calcul (ici charge moyenne égale à 2) ne le suppose.

L'ordre à courte distance doit être suffisant pour qu'une énergie électrostatique importante vienne abaisser l'énergie de la forme désordonnée d'une façon notable.

Ainsi dans le cristal cubique de $LiFeO_2$ nous avons des petits domaines ordonnés de façon très imparfaite et orientés dans les trois directions cristallographiques chacun de symétrie quadratique. Si, dans ces domaines, l'énergie de polarisation est notable, l'interaction des dipôles qui peuvent y être créés (dans le cas Q_I) est très faible. En

effet la taille de ces domaines ordonnés est petite et l'ordre dans chacun d'eux n'est pas parfait. Si l'énergie y est purement électrostatique, on peut alors considérer comme très vraisemblable que l'ordre qui s'établit dans ces domaines est du type Q_{II}. Ceci peut être une explication du fait que l'ordre apparaît toujours dans $LiFeO_2$ par l'intermédiaire de Q_{II} sans que Q_I puisse être jamais produit directement.

Nous ne faisons plus appel ici à l'énergie libre de surface pour expliquer que le germe de Q_{II} est plus stable que celui de Q_I. Il s'agit donc d'un phénomène tout à fait différent de celui que suggère la théorie de Ubbelhode à laquelle nous avons fait allusion plus haut.

Sans trancher sur ce point, il reste que dans le cas présent comme dans les autres cas de chimie minérale qui ont été étudiés (pyrrhotine ([9]), $LiFe_5O_8$ ([19])) l'énergie de transformation ordre-désordre calculée à partir de l'énergie de Madelung est telle que l'on est amené à supposer un ordre à courte distance important dans la forme désordonnée. Nous pouvons penser qu'il en sera de même pour tout système ionique où l'on trouve deux ions de valence différente sur des sites cristallins identiques.

Il est certain que le phénomène se complique dès que les tailles des ions susceptibles de s'ordonner sont différentes. Dans les composés $Li_xNi_{1-x}O$ pour $x > 0{,}30$ Goodenough et coll. ([40]) estiment que l'ordre des ions Li et Ni, se distribuant dans des plans (1, 1, 1) pour donner une structure du type $CsCl_2I$, est sans doute d'origine élastique. Ils sont conduits à cette conclusion à la suite d'une étude magnétique. Ils pensent que dans ces plans (1, 1, 1) les cations ont tendance à s'entourer d'ions du signe contraire. Ainsi, l'énergie électrostatique s'abaisse sans modifier l'énergie élastique. De même, Flinn, cité par Heikes et Johnston ([35]), a pu montrer par diffusion des rayons X aux petits angles sur CoO et $Li_{0,2}Co_{0,8}O$ que l'on avait pour le deuxième produit un ordre à courte distance où chaque ion lithium est entouré par plus d'ions cobalt que la quantité statistique. Dans les oxydes $Li_xCo_{1-x}O$ ($x \neq 0{,}5$) l'ordre à grande distance sur les plans (1, 1, 1) est nul comme le montre l'étude du diagramme des phases donné par Johnston, Heikes et Sestrich ([41]). L'ordre à courte distance est certainement dû à la fois aux interactions élastiques et électrostatiques. La preuve directe d'un ordre à courte distance d'origine purement électrostatique reste donc à faire.

([40]) J. B. Goodenough, D. G. Wickham et W. J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **5**, 107-116.

([41]) W. D. Johnston, R. R. Heikes et D. Sestrich, *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **7**, 1.

DEUXIÈME PARTIE

SOLUTIONS SOLIDES DE L'OXYDE MIXTE $LiFeO_2$ AVEC D'AUTRES OXYDES

De nombreuses solutions solides d'oxydes du type NaCl ont été étudiées depuis les débuts des applications des techniques de rayons X à la chimie minérale. Holgersson et Karlsson [42] notent en 1929 que les systèmes MgO — CoO, MgO — NiO, NiO — CoO suivent la loi de Végard. Plus récemment Robin [43], puis Johnston, Miller et Mazelsky [44] ont mis en évidence la linéarité de la variation du paramètre dans divers systèmes d'oxydes de transition du type NaCl. Enfin, Hahn et Muan [45] mesurant l'activité de NiO dans les solutions solides NiO — MgO et NiO — MnO. On a montré que ce dernier système suivait aussi la loi de Végard. Kordes [46], en 1933, a réalisé des solutions solides d'oxydes du type NaCl avec des cations mono-, bi-, tri- et tétravalents Li_2TiO_3 — MgO, Li_2TiO_3 — $LiFeO_2$, $LiFeO_2$ — MgO. Il trouvait des paramètres satisfaisant très bien à la loi de Végard. D'autre part, Johnston et coll. [44] étudiant le système $Li_x[Co_yNi_{1-y}]_{1-x}O$ déterminèrent les effets sur le paramètre des phénomènes d'oxydo-réduction.

L'étude de solutions solides $LiFeO_2$ — MeO permet d'aborder le problème de l'oxydo-réduction des métaux de transition placés dans les sites octaédriques d'un système cristallin du type NaCl :

$$Fe^{3} + Me^{2+} \rightleftarrows Fe^{2+} + Me^{3+}.$$

Les variations de rayon ionique des ions de transition ne se compensent pas forcément et l'on peut avoir ainsi un écart à la loi de Végard.

Notons que, dans tout ce qui suit, la composition d'une solution solide sera donnée en pourcentages comptés sur les groupements $LiFeO_2$ et Me_2O_2 ou par le paramètre x de la formule $Li_xFe_xMe_{(1-2x)}O$ ($0 < x < 0{,}5$).

Les solutions solides étudiées ayant la structure NaCl ont un cation de charge moyenne 2 mais l'écart moyen à cette charge décroît de 1 à 0

([42]) S. Holgersson et A. Karlsson, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1929, **182**, 255-271.
([43]) J. Robin, *Thèse Paris*, 1953.
([44]) W. D. Johnston, R. C. Miller et R. Mazelsky, *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 198-202.
([45]) W. C. Hahn Jr. et A. Muan, *J. Phys. Chem. Solids*, 1961, **19**, 338.
([46]) E. Kordes, *Fortschr. Min. Krist. u. Petr.*, 1933, **18**, 27-28 ; *Z. Kristallogr.*, 1935, A **92**, 139-153 ; *Strukt. Ber.*, **3**, 408-411.

lorsqu'on passe de $LiFeO_2$ à MeO. Ainsi l'état de polarisation des ions oxygène change nettement avec la composition.

D'autre part, certains cations peuvent échanger des liaisons covalentes avec les oxygènes coordinés. Le caractère covalent de la liaison peut changer avec le paramètre ce qui entraîne une modification du rayon du cation de transition.

Ces divers phénomènes concomitants entraînent des variations des distances métal-oxygène et nous nous proposons d'analyser dans quelques systèmes les causes des écarts à la loi de Végard lorsqu'ils se produisent.

1° Solutions solides $Li_xFe_xMg_{1-2x}O$ ([47]).

a) **Préparation, composition chimique.** — Des solutions solides de ces deux oxydes ont été préparées par Kordes ([38]). Les hautes températures utilisées par ce dernier avec du lithium en fort excès rendaient assez aléatoires, semble-t-il, la composition des produits obtenus. Le lithium en excès était enlevé par un acide dilué.

Nous avons préparé les solutions solides par réaction dans l'état solide entre les deux oxydes. Ils sont mélangés intimement par broyage dans un mortier d'agate puis comprimés et chauffés de 1 000 à 1 050° C. On les soumet à deux broyages supplémentaires. Le temps total de chauffage est d'environ 5 heures.

Un léger départ de lithium au cours du traitement thermique se manifeste par un ferrimagnétisme assez faible dû à l'apparition d'un ferrite (de lithium ou magnésium). Dans le cas du composé $LiFeMg_2O_4$ on peut voir sur la figure 14 la raie (3, 1, 1) du spinelle. Une adjonction de 2 p. 100 de carbonate de lithium et un chauffage d'une heure à 900° C font disparaître cette raie, et l'échantillon n'est plus attiré par un aimant.

On peut donc évaluer à 2 ou 3 p. 100 l'écart à la stœchiométrie en lithium.

Les produits obtenus ont des couleurs variant du brun rouge au jaune très pâle.

Les compositions en fer et magnésium ont été vérifiées par complexométrie. Le fer est dosé d'abord en présence d'acide sulfosalicylique à *p*H 2 environ par l'acide 1.2-diaminocyclohexane N,N,N',N' tétracétique. On masque complètement le fer par la triéthanolamine et on dose le magnésium en présence de noir ériochrome à *p*H 10.

Comme dans tous les dosages analogues on a utilisé des solutions dont la concentration est de l'ordre de $\frac{m}{100}$ et les quantités de solutions utilisées sont de l'ordre de 2 ml à 1/100 de millilitre près.

([47]) M. Fayard, *C. R.*, 1959, **253**, 125.

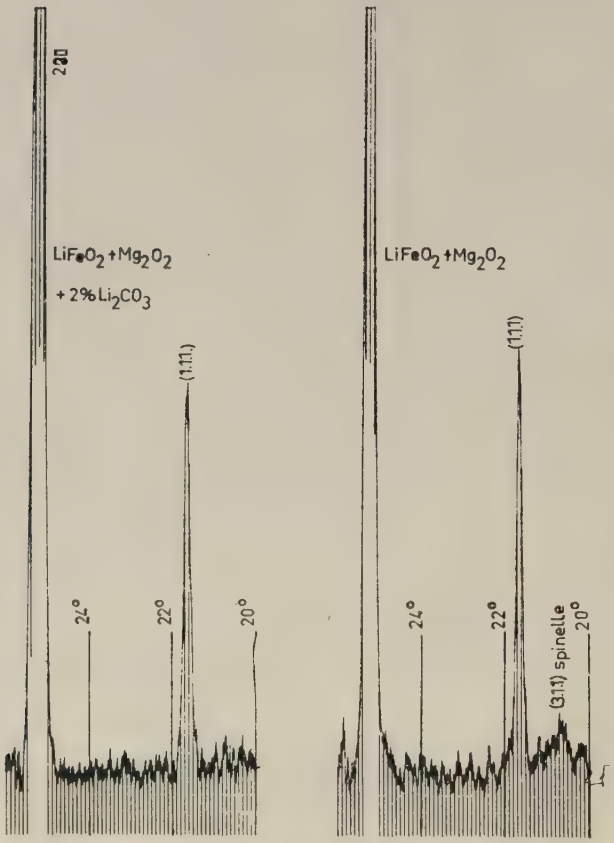


Fig. 14. — Diagramme de diffraction X de $LiFeMg_2O_4$. Dans le cas où l'on n'a pas ajouté de lithium, on peut voir la raie (3, 1, 1) du spinelle.

b) **Variations du paramètre cristallin avec la composition.** — L'étude aux rayons X a été faite à l'aide d'un diffractomètre à compteur (voir Première partie, 2° *b*), avec les rayonnements monochromatiques $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du fer puis du cobalt. Pour le fer, on a pris $\lambda_{K\alpha_1} = 1{,}93597$ Å, $\lambda_{K\alpha_2} = 1{,}93991$ Å.

On a mesuré les distances interréticulaires relatives à la raie (4, 0, 0). Les paramètres en ont été déduits sans correction. Les résultats obtenus avec les rayonnements du fer et du cobalt concordent à mieux de 10^{-3} Å près.

On peut constater que le paramètre ne varie pas linéairement avec la composition (fig. 15). On observe un écart maximum à la loi linéaire

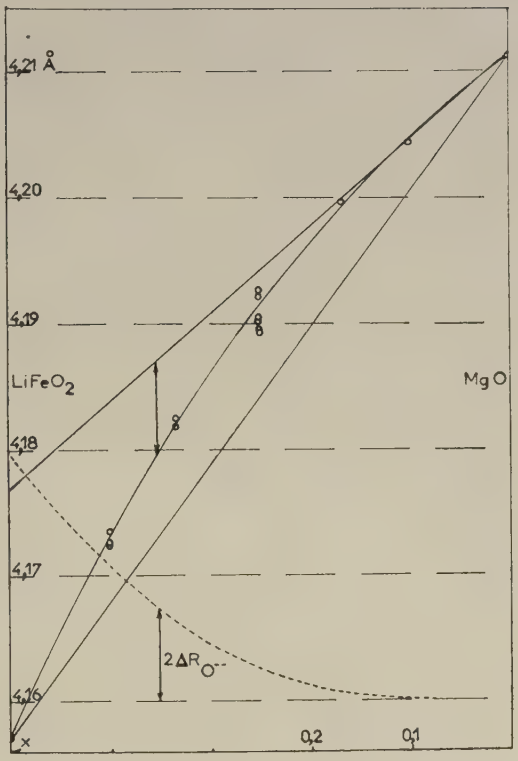


Fig. 15. — Variation du paramètre des solutions solides $Li_xFe_xMg_{1-2x}O$. Pour la composition $LiFeO_2$ — Mg_2O_2 (5o p. 100), les quatre points expérimentaux dont les paramètres sont les plus grands correspondent à deux échantillons avec 2 p. 100 et 5 p. 100 de lithium en excès ajoutés avant le dernier traitement thermique.

d'environ 7.10^{-3} Å ce qui est notable vis-à-vis de l'amplitude totale de variation du paramètre.

Nous avons vérifié que dans le cas du système NiO — MgO, la loi de Végard était bien suivie (tableau II).

TABLEAU II. — *Paramètres des solutions solides* NiO — MgO (Å).

p. 100 NiO	0	25	33	50	66	75	100
$a_{K\alpha_1}$	4,2113	4,2061	4,1988	4,1939	4,1899	4,1829	4,177
$a_{K\alpha_2}$	4,2117	4,2067	4,1989		4,1907	4,1839	
a variation linéaire		4,2048	4,1999	4,1941	4,1884	4,1836	

L'ion Fe^{3+} à couche d à moitié remplie (d^5) dans les sites octaédriques ne peut échanger des liaisons covalentes (octaédriques d^2sp^3, ou carrées dsp^2) sans modifier son état de spin. Le caractère covalent des liaisons fer oxygène est donc très faible (voir par exemple Goodenough et Loeb ([48])).

L'écart à la loi de Végard ne peut être dû au contact des anions ([49]) car il serait en sens inverse de celui que l'on trouve ici.

Le système cristallin de $LiFeO_2$ désordonné est du type NaCl à 8 atomes par maille. Il s'ensuit que les atomes Li, Fe, O sont aux nœuds du réseau. Mais ceci n'est vrai que d'un point de vue statistique. Dans l'octaèdre des cations entourant un oxygène, on trouve en moyenne trois ions Fe^{3+} et trois ions Li^+. En admettant que les rayons ioniques du fer $^{3+}$ et du lithium $^+$ soient très voisins, le pouvoir polarisant du fer, plus élevé que celui du lithium, entraîne une polarisation très forte de l'oxygène. Ces déplacements, au hasard des couches électroniques de l'oxygène ne modifient pas la symétrie du cristal mais ont, semble-t-il, deux effets. D'une part, ils abaissent l'énergie de réseau, car il vient s'ajouter une énergie de polarisation à l'énergie de Madelung proprement dite. D'autre part, la distance fer-oxygène peut être diminuée par la polarisation. Il ne s'agit pas ici d'une modification de la charge globale des cations coordinés (comme dans le cas du passage CaF_2 à KF où l'ion fluor a un rayon qui augmente de 3 p. 100 environ), mais d'une augmentation du champ cristallin liée à l'abaissement de la symétrie locale. L'état de polarisation de l'oxygène est donc variable. En effet, lorsque x tend vers zéro (MgO), l'écart moyen à la charge $2+$ d'un cation tend vers zéro. La diminution du rayon de l'oxygène, due à la polarisation supplémentaire créée par cet écart moyen, tend aussi vers zéro. Si l'on admet que la dérivée du rayon ionique de l'oxygène en fonction de x est nulle pour $x = 0$, on obtient la diminution, ΔRO^{--}, en fonction de x à l'aide de la tangente à la courbe $a(x)$ pour $x = 0$ (fig. 15).

Avec cette hypothèse, on arrive à une diminution du rayon de l'oxygène de 10^{-2} Å dans $LiFeO_2$ pur. Cette valeur n'est pas très grande, et il n'est pas exclu que $\frac{d(RO^{--})}{dx}$ ne soit pas nul pour $x = 0$. Dans ce cas, il faudrait ajouter à ΔRO^{--} une fonction linéaire de x.

Nous retrouvons, semble-t-il, un tel effet de polarisation de l'oxygène dans les systèmes $Li_xMe_{1-x}O$ où Me est un métal de transition, Co, Ni ou Mn. Ces systèmes semi-conducteurs à valence contrôlée ont été mis en évidence par Verwey et coll. ([30]). Johnston et coll. ([36]) ([39]) ont montré que tous ces systèmes ont un paramètre qui décroît avec x

([48]) J. B. Goodenough et Loeb, *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 391.

([49]) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, 1960, 520.

et que la courbe donnant ce paramètre en fonction de x a une courbure vers le bas, c'est-à-dire est au-dessous de sa tangente pour $x = 0$. Ces systèmes n'ont pas une structure du type NaCl pour tout l'intervalle $0 < x < 0{,}5$. Les composés $LiNiO_2$, $LiCoO_2$ et $LiMnO_2$ sont rhomboédriques ou orthorhombiques ([50]) ([51]) ([41]).

La diminution du paramètre est due au fait que l'on remplace deux ions bivalents par un ion trivalent et l'ion lithium. L'ion lithium est assez petit pour que le rayon ionique moyen diminue. La variation du paramètre serait linéaire en x si la loi de Végard était suivie. La courbure nous paraît due à la contraction de l'ion oxygène dont l'état de polarisation change avec x, bien que l'ordre local relâchant les tensions dues à la différence de taille des ions puisse aussi jouer un rôle.

c) **Spectre d'absorption de l'ion** Fe^{3+}. — La dilution de $LiFeO_2$ dans MgO nous a permis d'obtenir le spectre d'absorption de l'ion Fe^{3+}

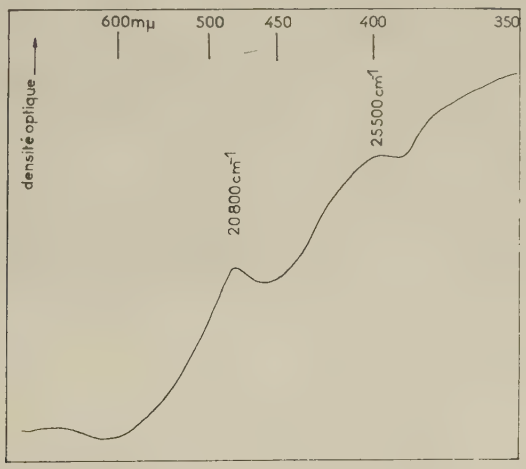


Fig. 16. — Spectre d'absorption de Fe^{3+} (solution solide $LiFeO_2$ — MgO).

dans les sites octaédriques sans être gêné par l'absorption électronique qui apparaît dans le cas où l'on a aussi des ions ferreux. La bande la plus nette (fig. 16) à 20.800 cm^{-1} correspond sans doute au niveau $^4\Gamma_5$ (G), une bande plus large à 24 000 — 15 000 cm^{-1} corres-

([50]) L. D. Dyer, B. S. Borie Jr. et G. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1499.

([51]) J. B. Goodenough, *J. Phys. Radium*, 1959, **20**, 155.

pondant à $^4\Gamma_1$ et $^4\Gamma_3$ (G) (notation de Bethe, voir par exemple : Jörgensen ([52])).

On utilisait des poudres frittées et l'intensité lumineuse diffusée à 90° par un échantillon éclairé à 45° était comparée à l'intensité diffusée par un échantillon de magnésie placé dans les mêmes conditions sur le deuxième faisceau d'un spectromètre Leires (*).

Les trois formes de $LiFeO_2$, Q_I, Q_{II} et C étudiées de cette façon ne donnent pas de bandes d'absorption nettes bien que les couleurs, comme on l'a vu, soient différentes suivant les formes. L'absorption est en effet trop forte.

Les solutions solides de ferrites et d'aluminates de sodium $NaFeO_2$ et $NaAlO_2$ ([53]) où les ions fer sont placés dans les sites tétraédriques sont très facilement hydrolysables, ce qui ne nous a pas permis d'obtenir le spectre de l'ion Fe^{3+} dans des sites différents du cas de $LiFeO_2$. La couleur verte de $NaFeO_2$ très fraîchement préparé montre bien cependant qu'une modification importante est intervenue dans l'état électronique de l'ion.

2° Solutions solides $LiFeO_2$ — NiO.

a) **Préparation. Composition chimique.** — Les oxydes $LiFeO_2$ et NiO, mélangés par broyage dans un mortier en agate, sont chauffés, après avoir été comprimés, à des températures allant de 900 à 1 000° C.

Les dosages du nickel et du fer sont réalisés par complexométrie. Les quantités de solutions utilisées sont de l'ordre de quelques millilitres. L'agent complexant est l'éthylène diaminotétracétate de sodium (complexon III). Le fer est dosé en présence d'acide sulfosalicylique, le nickel n'étant pas gênant. Ce dernier est dosé sous forme de complexe tétrammine en présence de murexide, le fer étant alors complexé par la triéthanolamine.

On a pu constater que les quantités de fer et nickel correspondent à celles que l'on a déterminées par pesée des produits initiaux.

L'analyse du lithium par spectrographie de flamme a montré que le départ de lithium était de l'ordre de 2 à 3 p. 100. Cette quantité de lithium a été rajoutée dans les échantillons dont on a mesuré le paramètre.

L'oxyde de nickel utilisé a été préparé par calcination de carbonate de nickel.

([52]) K. Jorgensen, *Conseil de Chimie Solvay*, 1956, 355.

(*) Je remercie Mlle Quintin, Professeur à la Faculté des Sciences, de m'avoir permis d'utiliser l'appareillage de son laboratoire de spectrométrie.

([53]) J. Théry, A. M. Lejus, D. Briançon et R. Collongues, *Bull. Soc. chimique*, 1961, 973.

La déformation rhomboédrique de l'oxyde signalée par Rooksby [54] apparaît sur le diagramme de raies X (Kα du cobalt).

Le dédoublement de la raie (4, 2, 0) (cubique) en deux raies de même intensité (3, 2, 1) et (2, 1, 1) (rhomboédrique) est présenté sur la figure. On a les valeurs :

$K\alpha_1\ \lambda = 1{,}78890$ Å	$K\alpha_2\ \lambda = 1{,}79279$ Å
$\theta(2, 1, 1)$ 73°22	73°63
$\theta(3, 2, 1)$ 73°37	73°79

La différence des angles θ correspond à un angle α égal à 60°5′06″ ; quant au paramètre α, les données ci-dessus conduisent à une valeur moyenne de 2,9515 Å en bon accord avec la valeur de Rooksby = 2,9518 ± 0,0005 Å.

Le sens de variation de α apparaît dans la déformation de la raie (cubique) (2, 2, 2) qui donne naissance à deux interférences rhomboédriques (2, 2, 2) et (0, 0, 2) telles que $\theta_{(2,2,2)}\theta_{(0,0,2)}$. L'intensité de (0, 0, 2) était trois fois plus grande que celle de (2, 2, 2) du système cubique. Le volume de la maille « cubique » construite sur le rhomboèdre est $8 \times 2a^3 \sin \alpha/2\sqrt{5 \cos^2 \alpha/2 - 1 - 4 \cos^4 \alpha/2}$, soit 72,869 Å^3 en prenant $a = 2{,}9515$ Å, $\alpha = 60°5'06''$.

Dans les mesures de paramètre, nous prendrons, pour NiO, $a = \sqrt[3]{72{,}869}$, soit 4,177 Å. Par comparaison Goodenough et coll. [40] donnent $V = 72{,}877$ Å^3, soit 4,177 Å $= \sqrt[3]{V}$.

b) **Variation du paramètre à l'ambiante.** — La variation de l'arête de la maille élémentaire avec la composition est ici linéaire comme le montre la figure 17, récapitulant les résultats à 25°C, où les points représentatifs figurent des solutions solides où les rapports $\frac{LiFeO_2}{Ni_2O_2}$ sont de 1/4, 1/2, 1/1, 2/1 et 4/1.

La précision de la mesure du paramètre est de l'ordre de 3.10^{-4} Å. D'un échantillon à l'autre, les résultats présentent des écarts de l'ordre de 5.10^{-4} Å. La loi de Végard est donc ici suivie avec une précision qui est meilleure que 10^{-3} Å.

Dans $LiFeO_2$ et NiO, nous avons vu que l'on peut remplacer Fe^{3+} ou Ni^{2+} par des ions lithium en faisant varier la valence des ions de transition qui restent dans le cristal. De même, on pourra ajouter du

[54] H. C. Rooksby, *Acta Cryst.*, 1948, **1**, 226.

lithium à leurs solutions solides $Li_xFe_xNi_{1-2x}O$. Il suffit, pour cela, de chauffer le mélange des oxydes $LiFeO_2$ et NiO avec du carbonate de lithium. Le système fixe de l'oxygène pour rester cubique à faces centrées et la neutralité électrique est maintenue par le passage des ions de transition à une valence plus élevée. Nous avons par exemple ajouté ainsi du lithium en quantités croissantes à la solution solide $LiFeO_2$, 2 NiO. Nous avons pu constater que le paramètre cristallin diminuait comme dans le cas de NiO et $LiFeO_2$. Par contre, nous n'avons pas noté de déformation rhomboédrique de la maille qui reste cubique bien que nous soyons arrivés à introduire de fortes proportions de lithium. Ce dernier peut être facilement éliminé par un traitement thermique prolongé au cours duquel le paramètre cristallin augmente.

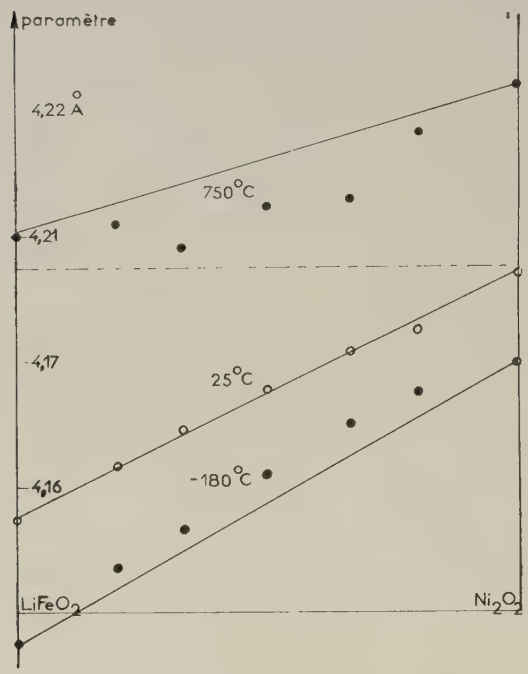


Fig. 17. — Paramètre cristallin (○) et coefficient instantané de dilatation $\frac{1}{l}\frac{dl}{dT}$ (●) de l'oxyde LiFe — Ni_5O_{10} obtenu par dilatométrie.

Pensant que le rayon ionique des cations était variable avec la température à cause des transferts d'électrons du fer trivalent au nickel bivalent suivant l'équilibre d'oxydo-réduction :

$$Fe^{3+} + Ni^{2+} \rightleftarrows Fe^{2+} + Ni^{3+},$$

Nous avons étudié ces systèmes à température élevée et à basse température.

c) **Étude des paramètres à température élevée** [55]. — Les oxydes étudiés étant cubiques, nous avons étudié les paramètres par dilatométrie.

[55] M. Fayard et P. Lehr, *à paraître*.

Le dilatomètre utilisé est du type Chevenard, sous vide, à enregistrement optique utilisé fréquemment en métallurgie. L'équipage et les poussoirs sont en silice, et l'étalon déterminant la température est un alliage à dilatation connue (pyros). Deux leviers optiques sont possibles. Ils correspondent à une ordonnée proportionnelle à la dilatation absolue de l'échantillon ou la différence de sa dilatation et de celle du pyros. L'amplification est de l'ordre de 300. Les deux systèmes nous ont donné des résultats très voisins.

Les échantillons dont on étudie la dilatation ont une longueur de 42 à 49 mm. Ils ont été comprimés à 5 tonnes/cm² environ et frittés vers 1 000° C, température supérieure à celle qu'ils atteignent dans la dilatométrie (850° C maximum).

Le chauffage sous vide dans le dilatomètre entraîne une perte d'oxygène. NiO et $LiFeO_2$ (surtout ce dernier) sont susceptibles d'écarts à la stœchiométrie. Le départ d'oxygène s'accompagne d'un départ de lithium. Ceci provoque une augmentation du paramètre après refroidissement. On a pu constater que seule la surface de l'échantillon est ainsi modifiée. Après une très légère abrasion du bâtonnet on retrouve le paramètre de départ. Cette modification superficielle est donc sans incidence sur la valeur du paramètre obtenue dans l'expérience.

La précision de la mesure est $\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta a_0}{a_0} + \frac{\Delta(a - a_0)}{a_0}$ L, L_0, a et a_0 sont les longueurs du bâtonnet et le paramètre à la température T et à 25° C.

soit :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta a_0}{a_0} + \frac{1}{a_0}\,\Delta(L - L_0)\frac{a_0}{L_0}$$

en négligeant :

$$\frac{L - L_0}{L_0} \cdot \frac{\Delta a_0}{a_0} \text{ et } \frac{\Delta L_0}{L_0^2}$$

il vient :

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{\Delta a_0}{a_0} + \frac{\Delta(L - L_0)}{L_0}.$$

L'erreur $\frac{\Delta a_0}{a_0}$ est, on l'a vu plus haut, $\frac{3 \cdot 10^{-4}}{4}$.

$\frac{(L - L_0)}{L_0}$ dépend évidemment de la lecture de l'ordonnée sur la courbe dilatométrique et de la précision sur la détermination de T. Ce qui nous intéresse ici est l'étude isotherme du paramètre, c'est-à-dire la reproductibilité de la température beaucoup plus que sa valeur absolue. Cette reproductibilité dépend donc de la précision de la mesure des abscisses des courbes de dilatométrie et nous arrivons ainsi à une limite supérieure de l'erreur absolue sur a de l'ordre de 10^{-3} Å.

Comme l'a montré Foëx ([56]), la courbe dilatométrique de NiO présente une anomalie vers 275° C qui correspond à la température de Néel de cet oxyde. L'oxyde antiferromagnétique à basse température devient cubique à température élevée. Le coefficient instantané de dilatation $\frac{dL}{dt} \times \frac{1}{L}$ a un maximum aigu à la température de Néel qui est analogue à ce que l'on trouve dans les transformations ferro-paramagnétiques au point de Curie.

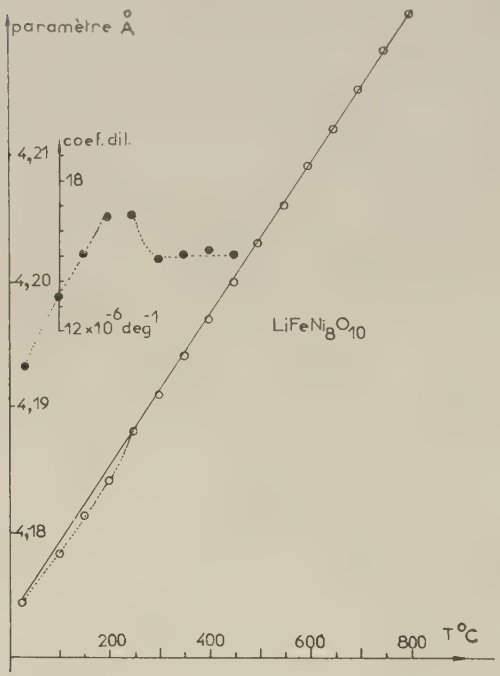


Fig. 18. — Variation du paramètre cristallin des oxydes mixtes $LiFeO_2$ — Ni_2O_2 à — 180° C, 25° C et 750° C.

Bien qu'il soit cubique à l'ambiante, l'oxyde $LiFeNi_8O_{10}$ présente lui aussi une anomalie de dilatation vers 250° C plus faible que pour NiO (fig. 18). Il est assez vraisemblable que pour cette composition le couplage antiferromagnétique des ions nickel par l'intermédiaire des ions O^{--} puisse être coopératif et donne un corps antiferromagnétique à symétrie rhomboédrique du point de vue magnétique sans que la maille soit déformée.

La figure 18 montre qu'à 750° C, par exemple, le système LiFeO — Ni_2O_2 ne suit plus la loi de Végard mais présente une anomalie par défaut à cette loi.

d) **Mesure des paramètres à la température d'ébullition de l'azote.** — Nous avons réalisé ces mesures à l'aide du diffractomètre à compteur C. G. R. en modifiant la broche portant l'échantillon. La poudre étudiée est fixée sur une plaque de verre avec de la vaseline. Cette plaque bouche une échancrure faite dans un récipient isolé thermiquement qui contient

([56]) M. Foëx, *C. R.*, 1948, **227**, 193.

de l'azote liquide. La poudre est placée à l'extérieur. Un équipage avec dispositif de translation et de rotation au centre de la platine permet de réaliser le réglage (plan de l'échantillon passant par l'axe du goniomètre ; angle de l'échantillon avec le rayon incident égal à la moitié de celui du bras portant le compteur avec le même rayon incident).

La température s'établit très vite. Un thermocouple cuivre-constantan dont la soudure était placée contre la plaque a donné une température de — 175° C. Or le contact thermique est certainement meilleur dans le cas de la poudre et nous évaluons la température à — 180° C environ.

L'azote qui s'évapore du récipient est envoyé sur l'échantillon ce qui diminue en partie seulement la formation de givre. Le givre formé n'est d'ailleurs pas gênant pour la détermination de θ aux grands angles.

On a mélangé un étalon NaCl ou KCl qui permet de vérifier que toutes les mesures se font dans les mêmes conditions et de corriger les angles le cas échéant d'une variation du zéro des θ.

Les raies servant à la mesure sont toujours les raies (4, 0, 0) situées vers 72° θ. Ces raies sont fines et la reproductibilité des mesures est de l'ordre de 6.10^{-4} Å.

A — 180° C, nous avons trouvé pour KCl un paramètre de 6,252 Å alors qu'à 26° C, ce paramètre est de 6,2930 Å ± 0,0003 Å. Pour NiO, nous trouvons $a = 2{,}9456$ Å et $\alpha = 60°8'$, c'est-à-dire une valeur de a identique à celle de Rooksby ([54]) et une déformation angulaire sensiblement plus faible.

Les valeurs des paramètres se placent assez bien sur le prolongement des courbes donnant le paramètre en fonction de la température obtenue par dilatométrie et confirment la courbure apparue au-dessous de 250° C pour $LiFeO_2$ et pour les solutions solides $Li_xFe_xNi_{1-2x}O$.

La figure 17 montre que les paramètres ne suivent plus à — 180° C la loi de Végard et que l'écart à cette loi est par excès. Nous retrouvons, avec un effet moindre, le type d'écart obtenu à l'ambiante avec le système $Li_xFe_xMg_{1-2x}O$.

Ce dernier système n'a été étudié en fonction de la température que pour $x = 0$, 0,25 et 0,5 et on obtient (à haute et à basse température) un écart à la loi de Végard toujours nettement par excès.

e) **Interprétation des résultats sur les paramètres cristallins.** Dans les oxydes mixtes de formule $Li_xFe_xNi_{1-2x}O$ deux phénomènes sont susceptibles de modifier le paramètre obtenu par simple addition des rayons ioniques des constituants.

1° Les deux ions de transition Fe et Ni sont susceptibles d'échanger un électron dans la réaction d'oxydo-réduction :

(1) $$Fe^{3+} + Ni^{2+} \rightleftarrows Fe^{2+} + Ni^{3+}.$$

La variation de la constante d'équilibre avec la température entraîne une variation des proportions des divers ions présents dans l'oxyde. Or, la diminution du rayon de l'ion Ni^{2+} dans le passage $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+} + e$ n'est pas forcément exactement compensée par la dilatation correspondante du passage d'un ion fer de l'état triplement à l'état doublement ionisé. Dans ce cas, il apparaît des écarts à la loi de Végard variables avec la température.

2° Comme dans $Li_xFe_xMg_{1-2x}O$ l'état de polarisation des ions oxygène, variable avec x, entraîne une modification du rayon de cet ion.

Si nous appelons α la proportion de fer réduite à l'état Fe^{2+} la formule de l'oxyde peut s'écrire :

$$Li_x^{+}Fe^{3+}_{(1-\alpha)x}Fe^{2+}_{\alpha x}Ni^{2+}_{(1-2x-\alpha x)}Ni^{3+}_{\alpha x}O.$$

En première approximation, nous avons la relation :

$$\frac{x^2\alpha^2}{x(1-\alpha)(1-2x-\alpha x)} = K \tag{2}$$

qui n'est autre que la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre (1), dans laquelle nous avons pris les concentrations des types d'ions au lieu des activités. Une telle relation est justifiable par des considérations de thermodynamique statistique comme c'est le cas des nombreux composés non stœchiométriques étudiés depuis les travaux fondamentaux de Schottky et Wagner ([57]).

La contribution à la fonction de partition des distributions possibles des électrons sur les sites cationiques est :

$$\sum \frac{(Nx)!}{(N\alpha x)!\,(Nx(1-\alpha))!}\,\frac{(N(1-2x))!}{(N\alpha x)!\,(N(1-2x-\alpha x))!}\,\exp.\,\frac{-N\alpha \times E}{kT}.$$

La dérivée du logarithme d'un terme de la somme par rapport à α, égalée à zéro, donne la distribution la plus probable, soit en utilisant la formule de Stirling :

$$\frac{\partial}{\partial\alpha}\Big[-2N\alpha x \operatorname{Log} N\alpha x - Nx(1-\alpha)\operatorname{Log} Nx(1-\alpha) - N(1-2x-\alpha x)\operatorname{Log} N(1-2x-\alpha x) - \frac{N\alpha \times E}{kT}\Big] = 0$$

d'où :

$$Nx\Big[-2\,[\operatorname{Log}(N\alpha x)+1] + [\operatorname{Log} Nx(1-\alpha)+1] + [\operatorname{Log} N(1-2x-\alpha X)+1] - \frac{E}{kT}\Big] = 0$$

([57]) W. Schottky et C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, 1930, B **11**, 163.

soit :

$$\frac{(N\alpha x)^2}{Nx(1-\alpha)N(1-2x-\alpha x)} = \exp.\ \frac{-E}{kT}.$$

Cette égalité est identique à l'équation (2) et nous retrouvons la relation bien connue $K = \exp.\ \frac{-\Delta G_0}{kT}$ où ΔG_0 est l'énergie libre de la réaction (1).

Les coefficients d'activité pris égaux à 1 dans la formule (2) ont été rarement déterminés dans les solutions solides d'oxydes alors que les études thermodynamiques des oxydes liquides sont nombreuses. Citons cependant l'étude récente de Hahn et Muan ([45]) qui montrent que le système $NiO - MgO$ se comporte comme une solution parfaite alors que le système $NiO - MnO$ présente des coefficients d'activité sensiblement supérieurs à l'unité. En l'absence de données précises, nous conserverons des coefficients d'activité égaux à 1.

Admettons comme hypothèse que le paramètre est obtenu par addition des rayons ioniques des éléments composant l'oxyde.

Appelons a_x le paramètre réel correspondant à la composition x et a_x^0 le paramètre cristallin qu'aurait l'oxyde si le fer restait à l'état trivalent. C'est-à-dire que a_x^0 est le paramètre de l'oxyde de formule : $Li_xFe_x^{3+}Ni_{1-2x}^{2+}O$.

Appelons $R_{Fe^{2+}}$, $R_{Fe^{3+}}$, $R_{Ni^{2+}}$, $R_{Ni^{3+}}$ les rayons des ions Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Ni^{3+} en supposant que le paramètre s'obtient en additionnant les rayons ioniques, il vient :

$$a_x = a_x^0 + 2x\alpha[R_{Fe^{2+}} - R_{Fe^{3+}} + R_{Ni^{3+}} - R_{Ni^{2+}}]. \tag{3}$$

Il reste à évaluer :

$$a_x^0,\ x\alpha \text{ et } R_{Fe^{2+}} - R_{Fe^{3+}} + R_{Ni^{3+}} - R_{Ni^{2+}}.$$

1° a_x^0 peut être évalué à partir de la variation du paramètre dans le système $LiFeO_2 - MgO$. Nous avons évalué alors la diminution de rayon ionique de l'oxygène due à la polarisation en supposant que la dérivée de ΔR_O par rapport à x était nulle. Reprenons la même hypothèse c'est-à-dire que $\Delta R_O^{--} = 10^{-2}$ Å pour $LiFeO_2$ et nous pouvons ainsi tracer la courbe donnant le paramètre a_x^0 en l'absence d'oxydoréduction (fig. 19).

2° La détermination des rayons ioniques du nickel bi- et trivalent a été faite par Johnston et coll. ([44]) qui trouvent 0,740 et 0,680 Å pour Ni^{2+} et Ni^{3+} après avoir adopté les rayons de Wyckoff pour l'oxygène et le lithium soit 1,35 et 0,7 Å. Ils ont extrapolé la partie comprise entre $x = 0{,}05$ et $x = 0{,}15$ de la courbe donnant le paramètre de

$Li_xNi_{1-x}O$ jusqu'à $x = 0{,}5$ et ont ainsi obtenu le paramètre du composé $LiNiO_2$ qui serait du type NaCl.

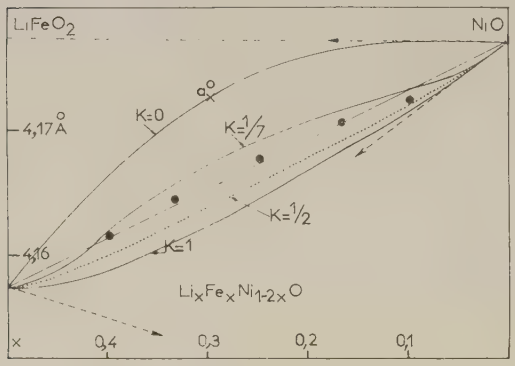


Fig. 19. — Variation du paramètre cristallin de $Li_xFe_xNi_{1-2x}O$ en fonction de x pour diverses valeurs de la constante d'équilibre K.

Un calcul analogue pour le fer nous donne :

$$1/2a_{FeO} = R_{Fe^{2+}} + R_{O^{--}}$$
$$a_{LiFeO_2} = R_{Fe^{3+}} + R_{Li^+} + 2R_{O^{--}} - 2\Delta R_{O^{--}}$$

où nous tenons compte de la diminution $\Delta R_{O^{--}}$ évaluée à 10^{-2} Å. On en déduit que :

$$R_{Fe^{2+}} - R_{Fe^{3+}} = 1/2a_{FeO} + R_{O^{--}} + R_{Li^+} - a_{LiFeO_2} - 2\Delta R_{O^{--}}.$$

Prenons pour FeO stœchiométrique un paramètre de 4,318 Å et pour $LiFeO_2$, 4,158 Å.

Nous voyons que nous arrivons à :

$$R_{Fe^{2+}} - R_{Fe^{3+}} = 30.10^{-3} \text{ Å}.$$

Dans le calcul analogue par Johnston et coll., on obtient :

$$R_{Ni^{2+}} - R_{Ni^{3+}} = 1/2\, a_{NiO} + R_{O^{--}} + R_{Li^+} - a_{LiNiO_2} \text{ (extrapolé)}.$$

Nous constatons donc que dans l'expression :

$$R_{Fe^{2+}} - R_{Fe^{3+}} - R_{Ni^{2+}} + R_{Ni^{3+}}$$

les valeurs (assez arbitraires) de $R_{O^{--}}$ et de R_{Li^+} disparaissent et n'influent pas sur la valeur de -30.10^{-3} Å que nous avons trouvée.

Nous avons donc :

$$a_x = a_x^0 - 60x\alpha 10^{-3} \text{ Å}$$

$x\alpha$ peut se calculer à partir de la relation (2). On peut trouver pour diver-

ses valeurs de x la valeur de $x\alpha$ ainsi que les dérivées par rapport à x. On voit ainsi que $\frac{d(x\alpha)}{dx}$ est indépendante de K pour $x = 0$ et $x = 0{,}5$; les valeurs respectives de $\frac{d(x\alpha)}{dt}$ sont alors 1 et — 2.

Nous pouvons donc tracer un réseau de courbes donnant le paramètre pour des valeurs données de K depuis $K = 0$, ce qui correspond à l'oxydation préférentielle du fer ($\alpha = 0$) jusqu'à $K = 1$, où la répartition des charges entre les atomes de fer et de nickel se fait au hasard. Nous avons tracé quelques-unes de ces courbes sur la figure 19.

A l'ambiante, l'expérience montre que la loi de Végard est à peu près vérifiée.

Une valeur de K voisine de 1/3 donne une variation du paramètre qui s'écarte peu de la droite.

Cela entraîne aux températures de 750° C et — 180° C des valeurs de K égales à 3/4 et 1/25.

Il est assez difficile de comparer les points expérimentaux à 750° C et — 180° C avec les courbes théoriques où toutes les constantes sont calculées à température ambiante. Une étude isotherme des paramètres des systèmes $Li_xNi_{1-x}O$ et $Li_xFe_{1-x}O$ serait nécessaire.

Cependant cette valeur de $K = 1/3$, soit $\Delta G_0 = 0{,}7$ kcal/mole conduit qualitativement à des courbes satisfaisantes pour les températures de 750° C et — 180° C c'est-à-dire qu'à 750° C, l'écart à la loi de Végard est par défaut et à — 180° C on a un écart par excès à la loi linéaire.

L'énergie de 3 kcal donnée par Johnston et coll. [44] pour la réaction :

$$Co^{2+} + Ni^{3+} \rightleftarrows Co^{3+} + Ni^{2+} \qquad (3)$$

dans le système $Li_x[Co_yNi_{1-y}]_{1-x}O$ est déterminée avec une précision certainement plus grande, car x est alors constant et le rapport des nombres d'ions trivalents au nombre d'ions bivalents est constant. On est donc débarrassé des phénomènes de polarisation qui ne jouent plus aucun rôle dans la variation du paramètre cristallin.

Il n'est pas cependant exclu que l'énergie de la réaction (3) soit supérieure à celle de la réaction (1) car les énergies d'ionisation des ions Fe, Co, Ni, qui interviennent ici ne sont pas celles des ions libres. Signalons à ce sujet que selon Johnston et coll. [44] l'énergie de la réaction

$$Mn^{2+} + Co^{3+} \rightleftarrows Mn^{3+} + Co^{2+}$$

est sans doute très faible ($< 0{,}6$ kcal/mole) contrairement aux idées basées sur les énergies d'ionisation que l'on peut avoir *a priori*.

f) **Mesures de résistivité.** — Avec une même technique que dans le cas de $LiFeO_2$, nous avons mesuré la résistance de diverses solutions solides $Li_xFe_xNi_{(1-2x)}O$ en fonction de la température.

Lorsque x varie, l'énergie d'activation (dérivant d'une représentation en Log $R = f(1/T)$ par exemple) varie. Il n'apparaît pas de relation simple entre x et ces énergies d'activation. On a d'ailleurs affaire ici à un phénomène compliqué puisque l'on a deux ions de transition à valence variable et que les proportions des ions Fe^{2+}/Fe^{3+} et Ni^{2+}/Ni^{3+} varient avec la température. On note aussi une grande sensibilité de la résistivité à la quantité de lithium qui peut disparaître pendant la préparation des échantillons. Si l'on ajoute du lithium aux échantillons, la résistivité diminue en général pour un rapport $\frac{Ni}{Fe}$ donné.

D'une façon générale, la résistivité et l'énergie d'activation sont, soit égales, soit inférieures à celles de $LiFeO_2$ stœchiométrique. C'est dans le cas de faibles quantités de $LiFeO_2$ ajoutées à NiO que l'on obtient les corps les plus conducteurs. Nous donnons sur la figure 20 la courbe donnant la résistivité d'un échantillon de formule $LiFeO_2$, 6 NiO.

On peut constater que la courbe Log $R/T = f(1/T)$, comme la courbe Log $R = f(1/T)$ sont formées de deux tronçons de droite et que ces droites se raccordent à une température qui est voisine de la température de Néel de NiO. Nous retrouvons ici la cassure dans les courbes donnant la résistivité de divers échantillons de NiO trouvés par Van Houten [37]. Cela nous paraît d'ailleurs une confirmation de l'interaction antiferromagnétique des ions nickel dans les solutions solides à base de NiO, interaction à laquelle nous avions déjà attribué l'anomalie de dilatation de solutions solides $LiFeO_2$, 8 NiO à cette même température. Dans un cas analogue Johnston et coll. [41] observent que pour $x \leqslant 0{,}15$ les oxydes $Li_xCo_{1-x}O$ subissent une transformation cubique $\rightarrow$ quadratique lorsqu'on les refroidit au-dessous de leur point de Curie antiferromagnétique. La température de la transformation décroît de CoO à $Li_{0,15}Co_{0,85}O$ et reste très voisine de celle du point de Curie antiferromagnétique. Pour $Li_{0,8}Co_{0,2}O$ le changement de symétrie du cristal disparaît alors que la température de Curie ne subit aucune anomalie.

3° Solutions solides $LiFeO_2$ — CoO [47].

a) **Préparation. Composition chimique.** Le chauffage à 950° C des oxydes mélangés conduit à des produits noirs. On les a réalisés sous argon purifié ou à l'air.

Les dosages du fer et du cobalt réalisés par complexométrie ont montré que la composition en ces deux métaux n'avait pas varié au cours du traitement thermique.

Le départ de lithium est faible et a été compensé avec un excès de Li_2Co_3 correspondant à 2 ou 3 p. 100 de lithium.

L'oxyde de cobalt CoO a été préparé par décomposition sous vide

du carbonate et chauffage sous vide de l'oxyde à 800° C. Le produit obtenu est marron.

L'étude aux rayons X du produit a montré qu'il était bien du type NaCl et que son paramètre était de 4,261 Å.

On peut constater sur la figure 21 que l'oxyde de cobalt noir obtenu par chauffage à l'air à 1 000° C n'a pas exactement le même paramètre

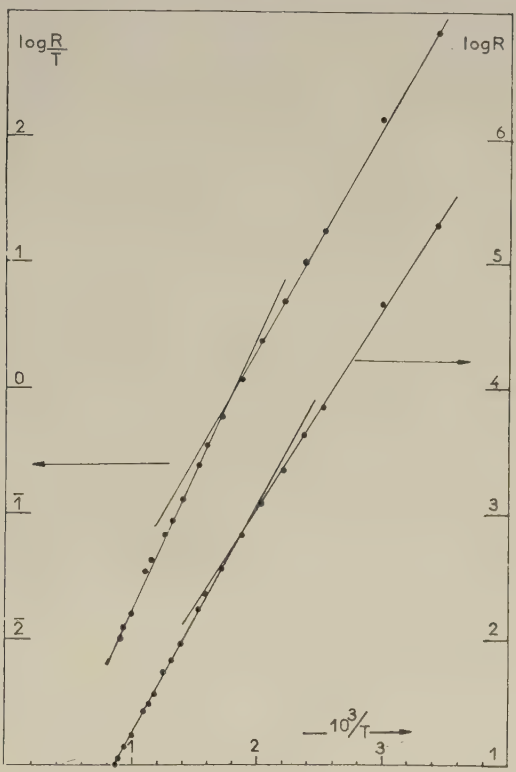


Fig. 20. — Variation de la résistance d'un échantillon de composition $LiFeO_2$, 6 NiO. La température de Néel de NiO est de 250° C, soit $10^3/T = 1{,}91$.

que l'oxyde stœchiométrique. Comme dans FeO, on a sans doute des lacunes dans les sites des cations et des ions Co^{3+} pour conserver la neutralité électrique. L'augmentation du paramètre s'accompagne d'un léger élargissement de la raie. La variation de θ est de l'ordre de 0°03. On a :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\Delta\theta \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \text{ d'où } \frac{\Delta a}{a} = 18.10^{-5}$$

soit $\Delta a = 8.10^{-4}$ Å cette variation est assez faible mais indiscutable.

A basse température CoO devient quadratique avec $\frac{c}{a} < 1$ ([58]). Les diagrammes de CoO stœchiométriques ou non stœchiométrique à la température d'ébullition de l'azote donnent très sensiblement la même valeur de c/a qui est de 0,988. Nous avons mesuré cette valeur de c/a sur les raies de diffraction X (0, 0, 2) et (2, 0, 0), ce qui nous donne une assez mauvaise précision pour a et c pris individuellement. Ces

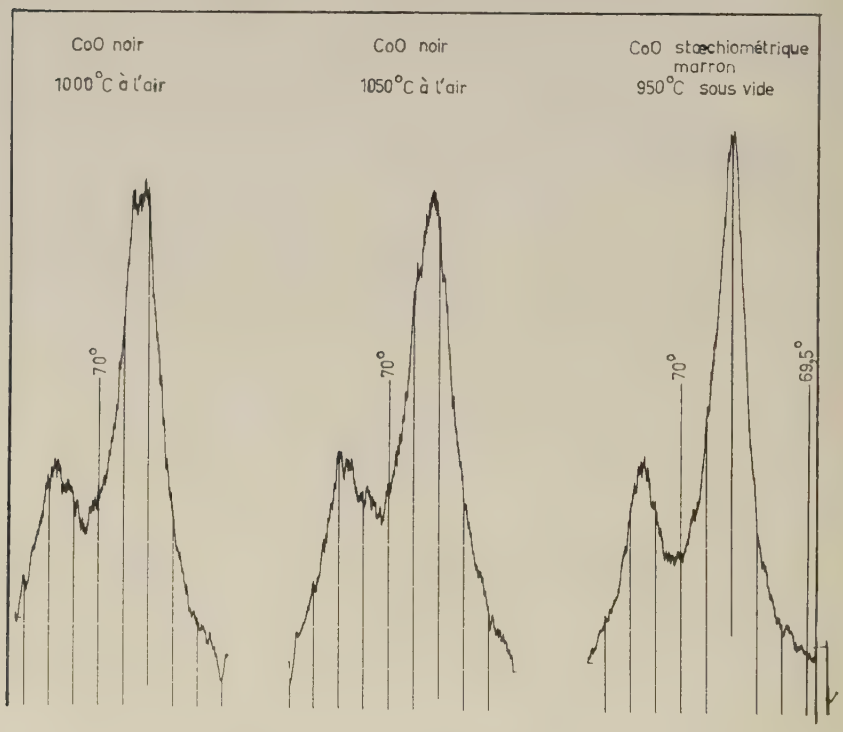


Fig. 21. — Enregistrement au diffractomètre de la raie (4, 0, 0) de divers échantillons de CoO rayonnement $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cobalt.

résultats peuvent concorder avec ceux de Greenwald ([58]) réalisés entre 215 et 330° K qui laisseraient cependant supposer vers 80° K une valeur de c/a plus faible.

On peut voir sur le tableau III que le paramètre des solutions solides $Li_xFe_xCo_{1-2x}O$ suit la loi de Végard avec une très bonne approxima-

([58]) S. Greenwald, *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 396.

tion. Nous retrouvons donc un résultat analogue à celui du système $LiFeO_2 — Ni_2O_2$.

TABLEAU III

Paramètres des solutions solides $Li_xFe_xCo_{1-2x}O$ (Å).

x	0	0,10	0,166	0,25	0,333	0,5
a	4,2612	4,2400	4,2265	4,2090	4,1920	4,1575
Paramètre calculé		4,2505	4,2260	4,2093	4,1920	

Cependant, le passage du cobalt de l'état bivalent à l'état trivalent se traduit par une contraction très importante du rayon ionique. Johnston et coll. ([44]) donnent pour ces cations des rayons de 0,783 Å et 0,644 soit 140.10^{-3} Å de différence. Le fait que la loi de Végard soit suivie à l'ambiante prouve, semble-t-il, que l'oxydation du fer est plus préférentielle que dans le cas du système $LiFeO_2 — NiO$.

Une étude à température élevée aurait été intéressante : malheureusement, le contrôle de l'atmosphère du dilatomètre était difficile et la stabilité sous vide des solutions solides $LiFeO_2 — CoO$ est bien moindre que celle des solutions solides $LiFeO_2 — NiO$.

4° Solutions solides $LiFeO_2 — MnO$ ([59]).

a) **Préparation et composition chimique.** — Hahn et Muan ont récemment montré ([37]) que les oxydes MnO et NiO formaient des solutions solides cubiques dans tout le domaine de concentration après chauffage à 1 100° C. Ils ont montré de plus que ce système obéissait à la loi de Végard. Nous avons préparé des solutions solides $LiFeO_2 — MnO$ par chauffage à 950° C sous argon purifié par passage sur du zirconium chauffé à 850° C.

L'oxyde MnO, vert vif, cubique à température ordinaire, a été obtenu par réduction d'oxydes plus riches en oxygène par l'hydrogène à 800° C.

La composition chimique en fer et manganèse a été vérifiée par dosage complexométrique ([60]) à l'aide de l'acide 1-2-diaminocyclohexane N,N,N′,N′-tétracétique (complexon IV). Le fer est dosé à

([37]) M. FAYARD, *C. R.*, 1961, **253**, 650 et 1962, **254**, 302.
([60]) R. PRIBIL, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 1955, **20**, 162.

*p*H 2 à une température de 45° C environ, en présence d'acide sulfosalicylique. Il est ensuite masqué par la triéthalolamine après adjonction d'un peu d'hydroxylamine. Le manganèse est alors dosé à *p*H 10 avec le noir ériochrome T comme indicateur coloré.

Comme dans les autres systèmes que nous avons étudiés nous avons ajouté 2 à 3 p. 100 de lithium pour compenser les pertes par volatilisation.

b) **Variation du paramètre avec la composition.** — Les solutions solides sont homogènes dans tout le domaine de concentration. Elles sont toutes d'un noir intense sauf pour des compositions différant de MnO ou de $LiFeO_2$ de 1 p. 100 au plus.

La mesure des paramètres a été effectuée comme pour les autres systèmes à l'aide d'un diffractomètre à compteur aux grands angles. Le rayonnement employé était alors celui du fer. On utilisait aussi

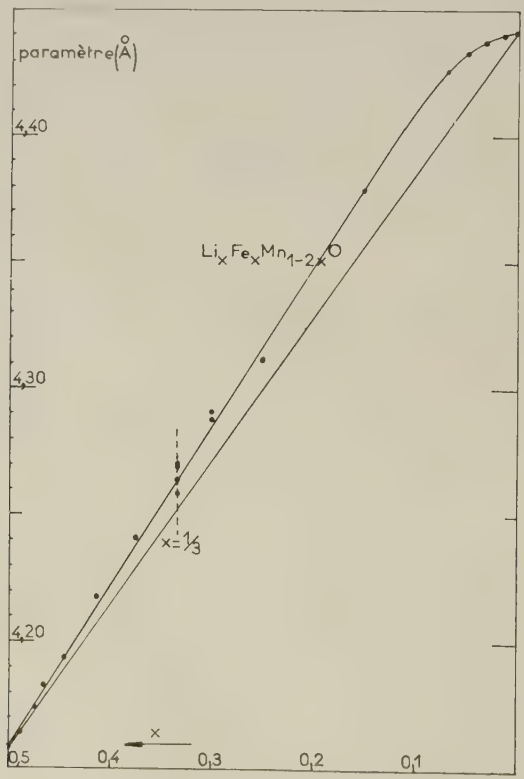


Fig. 22. — Variation du paramètre cristallin des solutions solides $LiFeO_2$ — Mn_2O_2.

un cristal courbe qui donnait un rayonnement monochromatique :

$$\lambda K\alpha_1 = 1{,}93597 \text{ Å} \qquad \lambda K\alpha_2 = 1{,}93991 \text{ Å}.$$

La figure 21 montre la variation du paramètre en fonction de la composition. Nous pouvons constater que le paramètre, sauf peut-être au voisinage de $LiFeO_2$, présente des écarts positifs importants à la loi de Végard.

Avec les mêmes notations que dans l'étude de $LiFeO_2 - NiO$, nous écrivons une solution solide :

$$Li_xFe_x^{2+}Fe_{x(1-\alpha)}^{3+}Mn_{(1-2x-\alpha x)}^{2+}Mn_{\alpha x}^{3+}O.$$

La relation $Fe^{3+} + Mn^{2+} \rightleftarrows Mn^{3+} + Fe^{2+}$ est sans doute fortement déplacée vers la droite ; donc la constante de l'équilibre :

$$K = \exp.\frac{-\Delta G_0}{kT} = \frac{x\alpha^2}{(1-2x-\alpha x)(1-\alpha)}$$

est supérieure à 1.

Le paramètre cristallin a_x est encore donné par la relation :

$$a_x = a_x^0 + 2x\alpha[R_{Fe^{3+}} - R_{Fe^{2+}} + R_{Mn^{3+}} - R_{Mn^{2+}}].$$

Nous allons voir que dans ce cas un modèle de représentation des ions par des sphères incompressibles est incompatible avec les résultats de l'expérience. Avec un tel modèle en effet, a_x^0 présenterait une variation linéaire puisque a_x^0 est le paramètre pour $\alpha = 0$ (ions fer trivalents et manganèse bivalents). D'autre part, nous avons vu que $\frac{d(\alpha x)}{dx}$ pour $x = 0$ est égal à -1 et à $+2$ pour $x = 0{,}5$ quelle que soit la valeur de K. Les tangentes aux deux extrémités de la courbe donnant les paramètres sont donc fixes et dans l'hypothèse des ions sphériques incompressibles se coupent sur la droite $x = 1/3$. Comme il n'en est rien ici nous voyons donc que certains ions au moins doivent avoir des rayons variables avec la composition.

L'oxygène, nous l'avons vu à propos des systèmes $LiFeO_2 - NiO$ et $LiFeO_2 - MgO$, est susceptible de voir son rayon diminuer légèrement de MnO à LiFeO. Cette variation empêcherait d'obtenir une représentation du paramètre par deux droites dans le cas d'une oxydation totalement préférentielle du manganèse. L'évaluation de la différence $R_{Mn^{3+}} + R_{Mn^{3+}}$ conduite de la même façon que pour Ni et Co à l'aide des résultats de Johnston et coll. sur le système $Li_xMn_{1-x}O$ nous donne approximativement 15.10^{-3} Å.

Nous voyons qu'il s'ajoute à la courbe donnant a_x^0 des valeurs positives $30x\alpha.10^{-3}$ Å, ce qui conduit bien à un écart positif à la loi de Végard.

Cependant nous constatons que la variation de a_x au voisinage de $LiFeO_2$ suit à très peu près la loi de Végard alors qu'elle devrait s'en écarter davantage. A l'autre extrémité de la courbe, la variation des paramètres au voisinage de MnO est beaucoup plus lente que le calcul ne le prévoit. Ce qui revient à dire que la différence $R_{Mn^{2+}} - R_{Mn^{3+}}$ augmente fortement lorsqu'on passe de MnO à $LiFeO_2$. La variation anormale du paramètre au voisinage de MnO est peut-être due à l'influence de défauts ponctuels (lacunes, etc.) bien que cette explication déjà avancée dans les systèmes $Li_xMe_{1-x}O$ au voisinage de MeO soit très discutable.

Au voisinage de $LiFeO_2$, la différence des rayons ioniques $R_{Mn^{2+}} - R_{Mn^{3+}}$ est sensiblement plus grande que 15.10^{-3} Å. Nous avons peut-être ici affaire à un phénomène différent. On sait que le manganèse, comme le cuivre, placé dans des sites octaédriques d'oxygène peut échanger avec ces derniers des liaisons covalentes dsp^2 en forme de carré qui donnent à l'environnement de cet ion une déformation quadratique. Le recouvrement des orbitales est favorisé par une maille plus petite. Donc pour une maille qui va en diminuant le caractère covalent de l'ion Mn^{3+} va augmenter et le « rayon » de cet « ion » va diminuer. On peut voir dans la structure rhomboédrique de $LiMnO_2$ dérivée du type NaCl qu'a proposée Goodenough [51] que le rayon du manganèse trivalent est beaucoup plus petit que celui déduit par extrapolation des courbes donnant le paramètre de $Li_xMn_{1-x}O$. Au contraire, pour $LiNiO_2$ par exemple, qui est rhomboédrique dérivé de NaCl, l'ion Ni^{3+} a un volume très voisin de celui qu'il a dans la solution solide $Li_{0,05}Ni_{0,95}O$.

Dans le système $MnO - LiFeO_2$, il apparaît donc que la variation du paramètre est conditionnée par un facteur supplémentaire qui est la nature des liaisons échangées par le manganèse et l'oxygène. Un modèle ionique tenant compte de la polarisabilité des ions oxygène et des phénomènes d'oxydo-réduction est en effet incapable d'expliquer la variation du paramètre que nous avons observée.

CONCLUSIONS

L'ensemble de ce travail a porté sur les propriétés d'oxydes mixtes cristallisant dans des systèmes du type NaCl ou en dérivant. La technique utilisée le plus généralement est la diffraction des rayons X (diagrammes de poudres obtenus avec un diffractomètre à compteur associé à un monochromateur à lame courbe).

Dans la première partie, nous avons étudié l'oxyde mixte $LiFeO_2$. Ce dernier se présente sous l'une des trois formes possibles : C désordonnée, cubique à faces centrées du type NaCl, Q_I et Q_{II} quadratiques

dérivant de C par mise en ordre des cations. Les rapports c/a des paramètres cristallins sont voisins respectivement de 2 et de 1.

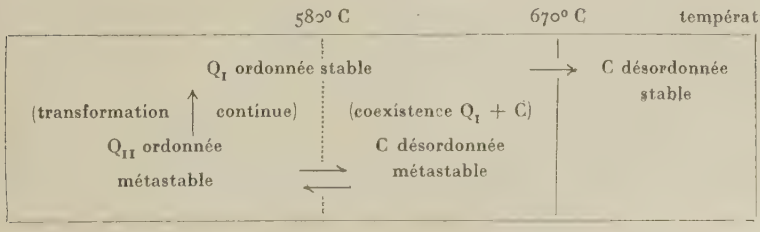
Les écarts à la stœchiométrie sont notables pour les excès de lithium. On obtient par oxydation d'une partie du fer, sans doute à l'état Fe^{4+}, un semi-conducteur à valence contrôlable dont la structure reste cubique. Si l'on diminue la proportion de lithium, on voit apparaître très vite $LiFe_5O_8$. A basse température, on obtient, en équilibre, $LiFe_5O_8$ et $LiFeO_2$, tous deux ordonnés. Nous avons enfin constaté que l'ordre n'apparaît qu'au voisinage immédiat de la stœchiométrie. Les écarts de composition chimique perturbent donc l'ordre beaucoup plus fortement que dans le cas des alliages. Ce phénomène est assez fréquent dans le cas des composés ioniques. Il nous semble lié à un ordre qui apparaît sur les anions qui se distinguent les uns des autres dans Q_I par leur polarisation. L'importance de la polarisation de l'oxygène apparaît très fréquemment dans cette étude d'oxydes mixtes où les cations ont des valences différentes.

Après avoir préparé la forme Q_{II} pure, nous avons montré que cette forme est métastable vis-à-vis de Q_I, à toute température. Elle n'apparaît que transitoirement puis se transforme en Q_I. L'apparition de Q_{II} à partir de C se fait dans une transformation par germination et croissance. Par contre, la monotropie $Q_{II} \rightarrow Q_I$ est un processus continu et nous avons obtenu toute une série de phases quadratiques intermédiaires, dont les caractéristiques varient de façon continue.

Une étude cinétique de cette transformation a permis la détermination précise de l'énergie d'activation à un degré d'avancement donné de la réaction. Cette énergie, qui paraît liée à la diffusion des cations dans l'oxyde, varie du début à la fin de la transformation.

Nous avons déterminé la température critique de transformation ordre-désordre relative à Q_{II}. Elle est de 580° C environ. Celle de Q_I est de 90° C plus grande. L'ordre des températures de transition est bien celui que laisse prévoir la métastabilité de Q_{II} vis-à-vis de Q_I.

Enfin la transformation $C \rightarrow Q_I$ se fait par l'intermédiaire obligatoire de Q_{II}. Elle n'a donc pas lieu au-dessus de la température de transition de Q_{II} c'est-à-dire entre 580 et 670° C. Dans cet intervalle de température, les deux formes Q_I et C coexistent sans se transformer. Le schéma suivant résume les relations entre les diverses formes :



Le calcul de la constante de Madelung pour les trois réseaux conduit à attribuer à Q_{II} une énergie électrostatique plus basse que celle de Q_I. Il faut donc faire intervenir dans Q_I une interaction autre que purement électrostatique, qui abaisse l'énergie de la forme Q_I puisque cette dernière est la forme stable. Nous pensons qu'il s'agit de l'interaction des moments dipolaires des ions oxygène. D'autre part, l'importance des effets énergétiques électrostatiques implique sans aucun doute l'existence dans la forme désordonnée d'un ordre à petite distance important.

Nous avons, dans la deuxième partie, étudié les solutions solides de $LiFeO_2$ avec les oxydes MgO, NiO, CoO et MnO.

On trouve dans tous ces systèmes une solubilité totale des deux oxydes sans écart à la symétrique cubique.

Les solutions solides Mg_2O_2 — $LiFeO_2$ ont des paramètres cristallins qui s'écartent par excès de la loi de Végard. Quant aux paramètres des systèmes $LiFeO_2$ — Ni_2O_2 et $LiFeO_2$ — Co_2O_2, ils varient linéairement avec la composition à température ordinaire.

Cependant, l'étude à basse température du paramètre des solutions solides $Li_xFe_xNi_{1-2x}O$ nous a permis de retrouver des écarts à la loi de Végard dans le même sens que pour $Li_xFe_xMg_{1-2x}O$. A température élevée les paramètres des solutions solides $LiFeO_2$ — Ni_2O_2, que nous avons déterminés par dilatométrie, présentent des écarts à la loi de Végard par défaut.

Nous pensons que nous avons la superposition de deux phénomènes agissant en sens inverse dans le système $LiFeO_2$ — Ni_2O_2.

1° Le rayon ionique de l'oxygène croît de $LiFeO_2$ à NiO car sa polarisation diminue. Nous pensons que ce phénomène est, à lui seul, responsable des écarts à la loi de Végard du système $LiFeO_2$ — Mg_2O_2. Une diminution de 10^{-2} Å du rayon de l'ion oxygène suffit pour expliquer ces écarts.

2° La réaction d'oxydo-réduction :

$$Fe^{3+} + Ni^{2+} \rightleftarrows Fe^{2+} + Ni^{3+}$$

diminue le rayon moyen de l'ion de transition car l'augmentation du rayon du fer dans le passage de l'état trivalent à l'état bivalent est inférieure à la diminution du rayon du nickel dans le passage inverse.

A basse température la réaction d'oxydo-réduction devient négligeable et l'on retrouve (comme dans le cas de MgO) le premier phénomène seul, alors qu'à température élevée la répartition de la troisième charge positive sur les ions fer et nickel devient statistique et le deuxième phénomène vient se superposer au premier.

La dilatométrie et la mesure des résistances électriques nous ont permis de mettre en évidence l'interaction antiferromagnétique des ions nickel dans les solutions solides riches en nickel alors que la déformation rhomboédrique de NiO a disparu.

Enfin, dans l'étude des solutions solides $Li_xFe_xMn_{1-x}O$, les écarts à la loi de Végard sont à la fois dus à la réduction du fer par le manganèse et à la variation du « rayon » de « l'ion » manganèse avec la composition.

Considérons d'une façon générale des solutions solides où entrent des cations de charges différentes dans des sites cristallographiques équivalents. Il n'est pas possible de considérer que ces ions sont rigoureusement équivalents à un ion unique dont la charge respecte la neutralité électrique de l'ensemble. En plus des phénomènes d'ordre à courte distance, d'origine élastique ou électrostatique, il faut tenir compte de la modification de l'état de polarisation des anions. Le rayon « ionique » moyen de l'ion « équivalent » sera aussi modifié par les phénomènes d'oxydo-réduction possibles entre les cations. Enfin, la nature des liaisons échangées entre les anions et les cations peut entraîner une variation supplémentaire de la distance interionique.

Tout au long de cette étude nous avons été amenés à attribuer une grande importance à la polarisation (asymétrique) de l'ion oxygène pour expliquer les phénomènes rencontrés. Il nous semble que cette polarisation doit jouer un rôle notable dans les propriétés structurales des oxydes mixtes où des cations de charge différente créent un environnement asymétrique de l'ion oxygène.

(Centre d'Études de Chimie Métallique du C. N. R. S., Vitry-sur-Seine).

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1961, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3629, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4379 — 2-1962.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Antiphases dans les alliages ordonnés.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 décembre 1961.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE.

M. FAYARD